

ТУАПСЕ 2018

Современная химическая физика

XXX Симпозиум



сборник
тезисов

16 - 27 сентября 2018 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXX СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

Вот уже в тридцатый раз мы собираемся на Симпозиуме для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Как и в предыдущем году, сборнику трудов Симпозиума присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

Под эгидой Симпозиума из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по нанотехнологиям и профессионалов из смежных областей. Отрадно, что на научных мероприятиях становится все больше молодежи. Студенты, аспиранты и молодые ученые из разных городов России и ближнего зарубежья приезжают на Симпозиум с устными и стендовыми докладами. Приятно осознавать, что у Симпозиума есть и постоянные участники, без которых не обходится ни одно мероприятие. Они вносят большой вклад в развитие научных дискуссий, и, мы надеемся, продолжат эту добрую традицию и в будущем.

Спасибо всем, кто принял участие в XXX Симпозиуме «Современная химическая физика»!

Желаем вам творческих и профессиональных успехов в следующем году!

Оргкомитет

ОРГАНИЗАТОРЫ:

*Президиум Российской академии наук
Отделение химии и наук о материалах РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем химической физики Российской
академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии
наук
Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова
НП «Центр диагностики наноструктур и
наноматериалов»*

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований, проект № 18-03-20055

ОРГКОМИТЕТ

Председатель, Директор

проф. Шуб Б.Р.

Председатель программного комитета

акад. Бучаченко А.Л.

Члены организационного и программного комитетов

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
чл.-корр. Анаников В.П.
акад. Берлин А.А.
чл.-корр. Бухтияров В.И.
чл.-корр. Гехман А.Е.
проф. Гордон Е.Б.
проф. Корчак В.Н.
д.ф.-м.н. Медведев С.П.
проф. Мельников М.Я.
акад. Музафаров А.М.
проф. Немухин А.В.
чл.-корр. Озерин А.Н.
акад. Пармон В.Н.
проф. Плахутин Б.Н.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Трахтенберг Л.И.
проф. Флид В.Р.
акад. Цветков Ю.Д.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шушин А.И.

Рабочая группа

Гатин А.К. (ученый секретарь)
Сарвадий С.Ю.
Шарова М.В.

Конкурсная комиссия

акад. Бучаченко А.Л.
проф. Корчак В.Н.
проф. Трахтенберг Л.И.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шуб Б.Р.

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

16 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Заезд участников. Регистрация.

17 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Моделирование сенсорных свойств и поглощения ультракоротких лазерных импульсов металлоксидными пленками"

11.10 **Бучаченко Анатолий Леонидович** "Ядерно-магнитный контроль раковых клеток"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: академик Бучаченко А.Л.

15.00 **Немухин Александр Владимирович** "Молекулярное моделирование механизмов регуляции активности ферментов"

15.40 **Бердинский Виталий Львович** "Спинзависимые механизмы биологической ферментативной магниточувствительности"

15.55 **Хренова Мария Григорьевна** "Молекулярное моделирование флуоресцентных белков на основе флавина и его производных"

16.10 **Белашов Андрей Владимирович** "Неинвазивное исследование процессов фотоиндуцированной клеточной смерти с помощью голографической микроскопии"

16.25 **Жихорева Анна Александровна** "Анализ гибели клеток рака яичников у крыс линии Wistar после химиотерапии методами цифровой голографической микроскопии"

18 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Кожушнер М.А.

9.00 **Чумакова Наталья Анатольевна** "Свойства оксида графита и мембран на его основе по данным спектроскопии ЭПР"

9.30 **Маковийчук Мирослав Иванович** "Практическая реализация дефектно-примесной инженерии в микро- и нанотехнологии"

9.45 **Лебедев Николай Геннадьевич** "Квантовая модель магнитомягкого деформированного ферромагнетика"

10.00 **Лебедева Ольга Сергеевна** "Эластопроводимость примесных графеновых нанолент"

10.15 Перерыв

10.25 **Стецюра Светлана Викторовна** "Фотоэлектронные процессы на границах раздела a-Si / Si и полиэлектrolит/ a-Si, определяющие эффективность адсорбции полиэлектrolита"

10.40 **Рахимов Тохир Хакимович** "Смещение граничных размеров активности наночастиц"

10.55 **Трубина Светлана Владимировна** "Влияние цинка на структуру и свойства катализаторов Pt/Mg(Zn)AlO_x, полученных на основе слоистых двойных гидроксидов"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Кожевин В.М.

16.00 **Чернозатонский Леонид Александрович** "Гетероструктуры на основе графена: реальность и перспективы"

16.30 **Чернавский Петр Александрович** "Особенности топохимических реакций в наночастицах"

17.00 **Бричкин Сергей Борисович** "Квантовые точки перовскитов - будущее фотовольтаики"

17.20 **Будыка Михаил Федорович** "Молекулярные модели графеновых квантовых точек"

17.40 Перерыв

17.45 **Эренбург Симон Борисович** "Исследование особенностей микроструктуры и электронного строения многослойных гетеросистем с квантовыми точками Ge/Si, легированными Mn"

18.00 **Невидимов Александр Владимирович** "Математическое моделирование безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек"

18.15 **Гатин Андрей Константинович** "Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности нанесенных наночастиц золота"

18.30 **Кочетков Роман Александрович** "Влияние условий синтеза на пирофорность и удельную поверхность наночастиц Ni"

19 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 1 (нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, химическая физика поверхности)

1. **Акбаров Хамдам Икрамович** "Термодинамические свойства водорастворимых ацетатов целлюлозы и их композиций"

2. **Берестнева Юлия Васильевна** "Соединения соинтеркалирования нитрата графита - перспективные предшественники углеродных наночастиц"

3. **Волков Владимир Тимофеевич** "Температурная зависимость магнитосопротивления в модифицированном графене "

4. **Гак Владимир Юрьевич** "Влияние 1,6-гександитиола как стабилизирующего лиганда на мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек InP@ZnS"

5. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Динамика аморфных ферромагнитных микропроводов на основе Co в слабых магнитных полях"

6. **Гришин Максим Вячеславович** "Адсорбционные свойства наноструктурированной золото-медной пленки на графите"

7. **Гришин Максим Вячеславович** "Морфология и электронное строение покрытия, образованного наночастицами золота и меди, на графите"

8. **Гришин Максим Вячеславович** "Физико-химические свойства покрытия на основе Ni и Pd наночастиц"

9. **Гришин Максим Вячеславович** "Морфология золотых и никелевых наноструктурированных покрытий, созданных различными методами на поверхности графита"

10. **Жиляева Елена Ивановна** "Молекулярные проводники BEDT-TTF с анионами на основе галогенидов висмута"

11. **Жиляева Елена Ивановна** "Иодокадмиаты бис(этилендитио)тетратиафульвалена"

12. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние концентрации наполнителя на ИК-спектры и топографию поверхности пленок ППК-PbS"
13. **Завьялов Сергей Алексеевич** "ИК-спектры тонких пленок полимерных нанокомпозитов на основе ППК и сульфидов, полученных методом VDP"
14. **Загайнов Игорь Валерьевич** "Мезопористые наноматериалы на основе твердых растворов диоксида церия: получение и свойства"
15. **Зайцева Елена Сергеевна** "Влияние колебаний, шероховатости и деформированности поверхности на ее поверхностную энергию при адсорбции"
16. **Гаврилова Елена Леонидовна** "Супрамолекулярные системы на основе ПАВ и макроциклов для повышения растворимости и биодоступности гидрофобных лекарственных веществ"
17. **Зубкова Екатерина Игоревна** "СТМ-исследование наночастиц меди на графите"
18. **Ивичева Светлана Николаевна** "Особенности синтеза сиалона с использованием золь-гель метода"
19. **Ивичева Светлана Николаевна** "Получение трехмерных нанокомпозитов на основе опаловых матриц и аэрогелей при обработке ксерогелей спиртами в сверхкритических условиях"
20. **Кирсанкин Андрей Александрович** "Электронное строение кластеров $Cu_{13}Nm$, $m=1-12$ "
21. **Ковальчукова Ольга Владимировна** "Комплексные соединения титана(IV) как прекурсоры для синтеза наноразмерных катализаторов фотодеградациии полифенолов"
22. **Костров Андрей Николаевич** "Активация когерентного акустического фонона быстрым переносом электрона в реакции редокс-тушения экситона CdSe метилвиологеном"
23. **Леонова Лиана Юрьевна** "Спектральные свойства органических красителей тиазинового ряда"
24. **Мусаев Хусниддин Бахтиёрович** "Структурные закономерности синтеза полимер-темплатированных SiO_2-TiO_2 наноматериалов"
25. **Прокофьев Сергей Ильич** "Зависимость тепловых колебаний нановключения жидкого свинца на дислокации в алюминии от температуры"
26. **Румянцев Борис Михайлович** "Фотоиндуцированные процессы и магнитные спиновые эффекты в полимерных пленках композитов с микрокристаллами рубрена и магнитными наночастицами при лазерном возбуждении"
27. **Румянцев Борис Михайлович** "Влияние электрического и магнитного полей на фотопроецессы с участием ион-радикальных пар в полимерных фотопроводниках"

28. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Локальная характеристика оксидного слоя титанового покрытия на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методами АСМ и СТМ/СТС"
29. **Свалова Анна Ивановна** "Моделирование процессов переконденсации методом Монте-Карло на примере системы из 100 наночастиц Au100"
30. **Фазлетдинов Тимур Равильевич** "Стеклообразование в системе GeSe₂ - As₂Se₃ - Sb₂Se₃ - Ag₂Se"
31. **Флакина Александра Михайловна** "Новые катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионами на основе галогенидов сурьмы(III)"
32. **Харитонов Василий Анатольевич** "Физико-химические свойства двухкомпонентных нанокатализаторов на основе борорганических и платиновых наночастиц"
33. **Эренбург Симон Борисович** "XAFS- исследование микроструктуры high-k диэлектрических элементов для мемристорных структур"
34. **Гапанович Михаил Вячеславович** "Влияние условий отжига на электрофизические свойства тонких пленок CZTSe, получаемых методом последовательного электрохимического осаждения"
35. **Гатин Андрей Константинович** "Физико-химические свойства двухкомпонентных покрытий на основе наночастиц металлов"
36. **Звягина Ольга Владимировна** "Топологические и оптические свойства пленок сульфида кадмия, легированного ионами Ag⁺, Cu⁺²"
37. **Каюмов Руслан Рифатович** "Влияние ДМСО на физико-химические свойства аммонийной формы Нафиона"
38. **Маматкулов Шавкат Исраилович** "Адсорбция ионов на межфазной границе вода-гидрофобная матрица"
39. **Разумцев Александр Алексеевич** "Получение стехиометрической ориентированной пленки Ag₂Se лазерной абляцией"
40. **Ракитин Владимир Валерьевич** "Исследование условий образования кестеритной фазы методом CBD на различных подложках"
41. **Свиридова Лиана Николаевна** "Адсорбционные явления в системе кукурбит[7]урил+ферроцен на межфазной границе электрод/раствор"
42. **Терентьев Алексей Владимирович** "Способы учёта водородной связи в полуэмпирических расчётах термодинамических характеристик при физической адсорбции спиртов и аминов"
43. **Ульянов Алексей Владимирович** "Кинетика разложения фенола на поверхности шунгита"
44. **Ульянов Алексей Владимирович** "Разложение гидразина на поверхности шунгитового материала"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 **Товбин Юрий Константинович** "Проблемы расчета поверхностного натяжения в трех-агрегатных системах"

16.40 **Зайцева Елена Сергеевна** "Методика расчетов поверхностного натяжения в системе пар - жидкость"

16.55 **Харитонов Полина Геннадьевна** "Радиационно-стимулированные процессы в гетерофазной фоточувствительной структуре под действием излучений различной природы"

17.10 Перерыв

17.15 **Фатыхова Гузалия Альбертовна** "Новые амфифильные производные каликс[4]аренов с катионными и анионными головными группами: синтез и изучение агрегационных свойств"

17.30 **Харламов Владимир Федорович** "Электропроводность пленок, состоящих из наночастиц, без омических потерь"

17.45 **Рзаев Юсиф Рза** "Устойчивость нефтей при их смешении по данным динамического рассеяния света"

20 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

9.00 **Игнатов Станислав Константинович** "Структура и свойства нейтральных, заряженных и функционализированных кластеров платины и родия"

9.20 **Невидимов Александр Владимирович** "Квантово-химическое моделирование адсорбции различных аминов на поверхности коллоидных квантовых точек CdSe и ZnS"

9.35 **Дохликова Надежда Владимировна** "DFT-моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота и графита"

9.50 **Завелев Денис Ефимович** "Изучение механизмов деоксигенации сложных эфиров на Pt-Sn катализаторах методом функционала плотности"

10.05 **Логинова Анастасия Сергеевна** "Моделирование композитных полимеров на основе полититаноксида и наночастиц золота. Квантовохимическое исследование"

10.20 Перерыв

10.25 **Туровцев Владимир Владимирович** "Модель расчета термодинамических свойств веществ в ангармоническом приближении"

10.40 **Орлов Юрий Димитриевич** "Аддитивность свойств соединений: квантовомеханическая интерпретация"

10.55 **Новосадов Борис Константинович** "Свойства стационарного уравнения Дирака в импульсном представлении и решение задачи об электроде в поле ядер молекулы"

11.10 **Скитневская Анна Дмитриевна** "Изучение вибронных взаимодействий в катионах органических молекул с участием нескольких электронных состояний"

11.25 **Наумов Владимир Сергеевич** "Растворение полиаминогликанов в водных средах. Влияние кислотности среды и молекулярной массы полимера на кинетику растворения. Молекулярно-динамическое исследование"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, кинетика и динамика химических реакций

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

16.00 **Гриценко Владимир Алексеевич** "Нанотехнологии и квантово-химическое моделирование в разработке трехмерной 3D флэш памяти нового поколения"

16.30 **Кожевин Владимир Михайлович** "Возбуждение молекул в сильном электрическом поле, генерируемом при влете этих молекул в зазоры между металлическими наночастицам"

16.50 **Шушин Анатолий Иванович** "Кинетика спада быстрой флуоресценции в органических полупроводниках. Эффект миграции T-экситонов"

17.10 **Дьяков Юрий Алексеевич** "Динамика возбужденных состояний циклических гетероатомных молекул"

17.25 Перерыв

17.30 **Козловский Александр Валерьевич** "Влияние электронных и фотохимических процессов на вид вольт-фарадных характеристик структур "электролит-полупроводник", полученных методом фотостимулированной адсорбции"

17.45 **Костюкевич Юрий Иродионович** "Метод ион-молекулярных реакций в современной масс-спектрометрии"

18.00 **Киселёв Владимир Дмитриевич** "Реакции циклоприсоединения при высоком давлении: влияние давления на скорость и равновесие"

18.15 **Капралова Галина Александровна** "Использование численного моделирования для определения констант скорости ряда реакций борорганических соединений"

18.30 **Чайкина Юлия Александровна** "Роль "геометрического фактора" в наблюдении углового распределения интенсивности критической опалесценции CO₂"

21 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (биохимическая физика, нанобиология, биофотоника, высокомолекулярные соединения, квантовая химия)

1. **Бучельников Анатолий Сергеевич** "Исследование самоассоциации антибиотика топотекана в водном растворе методом ЯМР-диффузометрии"

2. **Вассерман Любовь Александровна** "Структурные и термодинамические свойства кукурузного крахмала, подвергнутого ферментативному гидролизу глюкоамилазой"

3. **Корнилова Татьяна Анатольевна** "Резистентность бактерий *Escherichia coli* к ансамицинам в присутствии изотопов магния"

4. **Куртикян Тигран Степанович** "Шести-координационные нитрозильные комплексы Fe(II)-порфиринов с проксимальным диметилсульфоксидным лигандом"

5. **Летута Ульяна Григорьевна** "Влияние магнитных взаимодействий на элементный состав бактериальных клеток"

6. **Летута Сергей Николаевич** "Фотодинамическая инактивация микроорганизмов экзогенными фотосенсибилизаторами"

7. **Сажина Наталья Николаевна** "Ингибированное окисление липосом фосфатидилхолина в водной среде"

8. **Ткачев Ярослав Владимирович** "Конформационный анализ цитоплазматического домена калнексина для моделирования интерфейса взаимодействия с белком Nef"

9. **Андреев Сергей Михайлович** "Дендримерные поликатионные пептиды - эффективные генные транспортеры "

10. **Веденкин Александр Сергеевич** "Исследование фармакокинетики нового производного тиазолидин-2,4-диона в составе топической лекарственной формы"
11. **Втюрина Дарья Николаевна** "Протективные свойства азотнокислого лантана по отношению к патогенам с различными морфофункциональными свойствами"
12. **Втюрина Дарья Николаевна** "Роль *Entamoeba gingivalis* и *Trichomonas tenax* в микрофлоре ротовой полости человека"
13. **Михалева Мария Геннадьевна** "Получение синтетического природоподобного волокна из целлюлозы методом прямого растворения в ионной жидкости"
14. **Максименко Ольга Олеговна** "О влиянии тонких отличий в свойствах низкомолекулярного полилактида с концевыми карбоксильными группами на свойства наночастиц из него с доксорубицином"
15. **Рогова Дарья Александровна** "Измерение морфологических характеристик клеток HeLa при фотодинамическом воздействии методом голографической томографии"
16. **Спирёва Дарья Вадимовна** "Изучение кальциевой сигнализации в одиночных тромбоцитах"
17. **Зюбин Андрей Юрьевич** "Поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния в исследовании сывороточного альбумина человека при сепсисе"
18. **Матвеева Карина Игоревна** "Конфокальная микроскопия высыхающей капли жидкости, допированной наночастицами серебра варьируемого размера"
19. **Шелаев Иван Викторович** "Фемтосекундная динамика переноса электрона в реакционном центре комплексов ядра фотосистемы 2 при низких температурах"
20. **Шелаев Иван Викторович** "Фемтосекундная pump-probe спектроскопия элементарного акта фотохимических превращений в Na⁺ родопсинах"
21. **Штамм Елена Валентиновна** "Химические и биологические методы экспрессной интегральной оценки состояния поверхностных водных объектов суши, подвергающихся многофакторным антропогенным воздействиям"
22. **Барашкова Ирина Ивановна** "Молекулярная динамика полимеров на поверхности шунгита"
23. **Бекчанов Даврон Жумазарович** "Физико-химические характеристики анионита, полученного на основе гранулированного пластикат поливинилхлорида"
24. **Беломоина Наталия Михайловна** "Свойства сополимеров, полученных в сверхкритической среде"

25. **Бессонова Наталья Павловна** "Энергетические эффекты при деформации низко кристаллических полиолефинов"
26. **Бузин Михаил Игоревич** "Синтез растворимого полинафтоиленбензимидазола на основе 1,3-бис(3,4-диаминофеноксид)бензола и диангирида 1,3-бис-(1,8-дикарбокситоил-4)бензола"
27. **Булычева Елена Георгиевна** "Иономерные полифенилхиноксалины и их комплексы с поверхностно-активным веществом"
28. **Булычева Елена Георгиевна** "Протонопроводящие мембраны на основе модифицированных сульфированных полифенилхиноксалинов"
29. **Калинина Ирина Георгиевна** "Взаимосвязь электрического сопротивления изоляции из поливинилхлорида и биомассой микроскопического гриба *Aspergillus niger*"
30. **Кечекьян Петр Александрович** "Новые жесткоэластичные материалы на основе полукристаллических полимеров "
31. **Кечекьян Петр Александрович** "Получение газоразделительных мембран на основе ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга"
32. **Ковалев Алексей Иванович** "Микропористые полифенилены"
33. **Кочервинский Валентин Валентинович** "Особенности электрофизических характеристик сегнетоэлектрических сополимеров винилиденфторида, допированных молекулами Родамин 6Ж"
34. **Кузнецов Никита Михайлович** "Исследование структуры электрореологических жидкостей, наполненных слоистыми алюмосиликатами"
35. **Макарян Ирэн Арменовна** "Сверхкритические флюиды для получения полимерных частиц и покрытий"
36. **Маклакова Ирина Александровна** "Свойства композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора, полученных полимеризацией *in situ*"
37. **Митряева Наталья Сергеевна** "Динамические свойства эластомерных композитов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками"
38. **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** "Структурные и сорбционные характеристики ионитов на основе поливинилхлорида"
39. **Родин Виктор Михайлович** "Низкомолекулярные сополимеры этилена со фтормономерами"
40. **Роечко Алексей Валерьевич** "Синтез мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктенов с кислородсодержащими заместителями реакцией полимерного кросс-метатезиса"
41. **Сидоров Олег Иванович** "Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидом"
42. **Старчак Елена Евгеньевна** "Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтиленов: синтез и свойства"

43. **Боженко Константин Викторович** "Квантово-химическое исследование оксидов хрома"
44. **Громов Олег Игоревич** "Определение природы радикальных интермедиатов с использованием квантово-химического расчета спектральных параметров"
45. **Ковальчукова Ольга Владимировна** "Квантово-химическое моделирование строения и свойств азопроизводных метилфлороглуцина"
46. **Маматова Алина Артуровна** "Моделирование процесса адсорбции атомов тяжелых металлов на поверхности графена для биосенсорных приложений"
47. **Муратов Алексей Викторович** "DFT / GIAO расчет ЯМР ^1H и ^{13}C спектров 1,4-биарильных производных бензофуоро[1,2]дiazепинов"
48. **Туровский Николай Антонович** "Квантово-химическое моделирование реакции гомолиза трет-бутилгидропероксида"
49. **Гизатуллин Артур Расимович** "Влияние динитрозильных комплексов железа (доноров NO) на метаболизм кардиомиоцитов"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, высокомолекулярные соединения

Ведущий: член-корр. Озерин А.Н.

16.00 **Голубева Елена Николаевна** "Метод спиновых зондов для диагностики биосовместимых полимерных материалов, полученных в сверхкритическом диоксиде углерода"

16.30 **Емельянов Геннадий Анатольевич** "Металлополимерные композиции. Получение и свойства"

16.45 **Вдовиченко Артём Юрьевич** "Структура, оптические свойства и проводимость нанокмозитов поли-п-ксилилен - Fe"

17.00 **Рузимурадов Олим Нарбекович** "Полимер-металлоксидные нанокмозиты: синтез, свойства и применение в экоинженерии"

17.15 Перерыв

17.20 **Бревнов Петр Николаевич** "Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и резинового наполнителя"

17.35 **Демина Варвара Анатольевна** "Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полилактида и фосфатов кальция для ортопедии"

17.50 **Валяхметова Алсу Мунировна** "Новые фотополимеризуемые амфифильные производные тиакаликс[4]арена, содержащие один/два фрагмента 10,12-пентакозадииневой кислоты"

18.05 **Никольский Виктор Михайлович** "Полимерный комплексобразующий сорбент высокой сорбционной емкости"

18.20 **Моронцев Александр Алексеевич** "Новый подход к синтезу сополимеров норборнена и бутадиена"

22 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

9.00 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Кинетическая модель взрывного газообразования в мелкодисперсной конденсированной системе"

9.15 **Горшков Владимир Алексеевич** "О стадийности формирования фаз при синтезе оксинитридной керамики методами СВС - металлургии"

9.30 **Акопджанян Тигран Гагикович** "Получение оптически прозрачной керамики из СВС-порошков оксинитрида алюминия (AlON)"

9.45 **Тверьянович Юрий Станиславович** "Энергонасыщенные вещества: резонансная лазерная инициация и влияние нанодобавок"

10.00 **Кочетков Роман Александрович** "Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+xC$ ($0.5 < x < 1$) насыпной плотности в спутном потоке аргона и азота"

10.15 **Лисина Татьяна Геннадиевна** "Перколяционный фазовый переход в разбавленных гранулированных смесях $Ti+C$ в потоке газа"

10.30 Перерыв

10.40 **Кислов Владимир Михайлович** "Окислительная конверсия смол газификации древесины в горючий газ"

10.55 **Мееров Дмитрий Борисович** "Горение модельных борсодержащих составов на основе перхлората аммония"

11.10 **Голубев Владимир Константинович** "Решение задач термохимии и термодинамики детонации и горения энергетических материалов с применением программы Explo5 V6.04"

11.25 **Тереза Анатолий Михайлович** "Высокотемпературный пиролиз бензола"

11.40 **Зиборов Вадим Серафимович** "Развитие ключевых экспериментальных подходов для исследования фронта ударной волны в газах"

11.55 **Назарова Нина Владимировна** "Воспламенение ацетона за отраженными ударными волнами"

12.10 **Медведев Сергей Павлович** "Моделирование рабочего процесса поршневого двигателя при различных режимах сгорания, включая детонацию"

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия

Ведущий: проф. Гордон Е.Б.

15.00 **Барачевский Валерий Александрович** "Иновации в фотохромизме органических систем"

15.30 **Тихонов Геннадий Викторович** "Жидкие активные среды для высокоэнергетичных лазеров: проблемы и перспективы"

15.45 **Кузьмин Владимир Александрович** "Процессы супертушения флуоресценции комплексов красителей с биомакромолекулами наночастицами и полиакрилатом золота"

16.00 **Лукин Леонид Викторович** "Поляризация электрон-дырочных пар в экспериментах по терагерцевой спектроскопии органических полупроводников"

16.15 **Лаврик Николай Львович** "Определение интенсивности спектров флуоресценции компонентов бинарного раствора в условиях перекрывания их спектров"

16.30 Перерыв

16.40 **Кузьмин Владимир Александрович** "Процессы комплексообразования полиметиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами с биомакромолекулами и механизмы фотохимических процессов"

16.55 **Костюков Алексей Александрович** "Спектрально-кинетические характеристики комплексов бискарбоцианинового красителя с сывороточным альбумином"

17.10 **Никольский Виктор Михайлович** "Деградация комплексонов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения"

17.25 **Иванов Анатолий Иванович** "Проявление флуктуаций среды в нарушении симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах "

17.40 **Товстун Сергей Александрович** "Термодинамическое соотношение для фотолюминесценции"

17.55 **Гадомская Анна Владимировна** "Фотолюминесценция диарилэтиленов: конформационная изомерия и выполнимость соотношения Кеннарда"

18.10 **Ковалев Иван Дмитриевич** "Высокотемпературная рентгенография для исследования структуры и стабильности нанокристаллических материалов"

23 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (горение и взрыв, кинетика и динамика химических реакций, фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия, элементарные процессы)

1. **Голубев Владимир Константинович** "Физико-химические, молекулярные и детонационные свойства 5,5'-бис(1H-тетразолил)амин и некоторых его производных"
2. **Зюзин Игорь Николаевич** "Термохимические и энергетические характеристики N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминол"
3. **Коптелов Александр Александрович** "Расчет индукционного периода теплового взрыва энергетических материалов по данным ДСК высокого давления"
4. **Милосердов Павел Александрович** "СВС-металлургия титано-хромового бориды из смесей на основе хромата кальция"
5. **Михалкин Виктор Николаевич** "Горение в свободном газовом заряде после распада детонации"
6. **Родионов Алексей Игоревич** "Кластер кристаллизационных установок для выращивания водорастворимых кристаллов"
7. **Родионов Алексей Игоревич** "Исследование проникновения пламени разбавленной метано-кислородной смеси через препятствия, содержащие палладий"
8. **Терновая Ольга Николаевна** "Численное и экспериментальное исследование поступательной неравновесности и влияния малых добавок Хе на порог детонации смеси O₂-H₂-He"
9. **Аникин Олег Викторович** "Влияние давления, температуры и растворителей на скорость реакции [2+2]-циклоприсоединения 3,4-дигидро-2H-пирана с тетрацианоэтиленом и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом"
10. **Бегларян Айк Алексанович** "Образование силикатов стронция в зависимости от времени синтеза с применением гидросиликагеля, полученного из серпентиновых минералов"

11. **Бегларян Айк Александрович** "Изучение формирования силикатов бария, синтезированных с использованием гидросиликагеля, полученного из серпентиновых минералов"
12. **Варфоломеева Вера Васильевна** "Изменение энергетического профиля реакции хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами на границе раздела фаз"
13. **Волкова Нина Николаевна** "Изменение структуры монокристаллов 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в процессе термических превращений в условиях непрерывного вакуумирования"
14. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 2,4-бис(диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина методами ДСК и масс-спектрометрии"
15. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Еновый синтез 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона с β -пиненом и 2-кареном: влияние температуры, высокого давления и растворителей"
16. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Температурные коэффициенты объемных изменений изополярных реакций первого и второго порядка в жидкой фазе"
17. **Панкина Галина Викторовна** "Влияние структурных свойств носителя Fe - содержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на динамику топохимических процессов с участием синтез-газа."
18. **Султанова Алия Адиповна** "Адаптация модели Хьюи-Хамелека для процесса полимеризации метилметакрилата в массе "
19. **Шадрин Геннадий Константинович** "Разработка математической модели процесса обжига отработанного активированного угля"
20. **Шадрин Геннадий Константинович** "Управление химическим процессом посредством его обратной математической модели"
21. **Будыка Михаил Федорович** "Фотохимические свойства мероцианин-нафтольной диады"
22. **Василюк Геннадий Тимофеевич** "Структура и колебательные спектры фотохромных индолиновых спиропиранов в твердофазных пленках"
23. **Ли Виталий Моесеевич** "Спектральные и фотохимические свойства 8-алкоксипроизводных 2-стирилхинолина"
24. **Маслов Дмитрий Александрович** "Каталитические свойства BiOx/TiO_2 фотоэлектродов с разной концентрацией Bi - ионов"
25. **Поташова Наталья Игоревна** "Сравнительное исследование реакции [2+2]фотоциклоприсоединения в двух стирилбензохинолиновых диадах, образующих циклобутаны с вицинальными бензохинолиновыми заместителями"
26. **Поташова Наталья Игоревна** "Синтез и фотохимические свойства несимметричной диады, в которой два стирилбензохинолиновых

фотохрома связаны с 2,3-нафтиленовым "каркасом" мостиками разной длины"

27. **Лаврик Николай Львович** "Исследование влияния фуллерена C₆₀ на ИК-спектр атактического полиметилметакрилата"

28. **Лаврик Николай Львович** "Исследование влияния фуллерена C₆₀ на кристаллические свойства полиэтилена низкой плотности методом ИК спектроскопии"

29. **Лаврик Николай Львович** "Изучение взаимодействия 4-хлорметил-1,3-диоксолана с алифатическими спиртами методом ИК спектроскопии"

30. **Пчёлкин Василий Петрович** "Шкала полярности липидов согласно элюирующей силе растворителя"

31. **Рабенек Евгения Витальевна** "Особенности процесса гибели фотогенерированных носителей тока в медь-дефицитных твердых растворах Cu_{1-x}(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂"

32. **Рабенек Евгения Витальевна** "Синтез и исследования электрофизических свойств в крупнокристаллических монокристаллических порошках Cu_{1.5}Zn_{1.15}Sn_{0.85}Se₄ и Cu_{1.5}Zn_{1.15}Sn_{0.85}S₄"

33. **Родионов Алексей Игоревич** "Изучение прохождения УФ-С излучения через атмосферу"

34. **Хатымов Рустем Владиславович** "Физико-химические характеристики изолированных отрицательных ионов конденсированного производного трихиноила по данным масс-спектрометрии резонансного захвата электронов"

35. **Хатымов Рустем Владиславович** "Фрагментация молекул гистидина в резонансных электрон индуцированных реакциях"

36. **Хатымова Ляйсан Зявдатовна** "Устойчивость молекул аза-производных полициклических ароматических углеводородов в свете низкоэнергетических электронно-молекулярных столкновений"

37. **Цеплин Евгений Евгеньевич** "Орбитальный подход при объяснении механизма специфического эффекта полярного растворителя в спектрах оптического поглощения"

38. **Цеплина Светлана Николаевна** "Влияние полярного растворителя на полосы поглощения изомеров хлорфенола"

39. **Губайдуллин Ирек Марсович** "Многоцелевая оптимизация условий проведения одно и много циклического производства для реакции диметолкарбоната со спиртами на основе кинетической модели"

40. **Голубков Геннадий Валентинович** "Температура электронов в атмосферном слое 80-110 км"

41. **Голубков Максим Геннадьевич** "Процесс I-перемешивания ридберговских молекул азота в собственном газе"

42. **Кирман Марина Викторовна** "Диаграмма кривых перемагничивания первого порядка молекулярного магнетика K_{0.4}[Cr(CN)₆][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}"

43. **Куницына Екатерина Игоревна** "Точки компенсации в тонких пленках GdFeCo"

44. **Львова Галина Львовна** "Спонтанные колебания намагниченности макроспина в синтетических антиферромагнетиках Pt/Co/Ir/Co/Pt с перпендикулярной анизотропией"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, элементарные процессы

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

16.00 **Вайнер Борис Григорьевич** "Инфракрасная термография нового поколения как метод анализа поверхности высокодисперсных твердотельных структур"

16.40 **Карпушин Александр Александрович** "Электронная структура оксида и нитрида кремния переменного состава"

16.55 **Тухбатуллин Адис Анисович** "Соносцинтилляционная активация люминесценции суспензий солей лантанидов в бензоле, толуоле и п-ксилоле"

17.10 **Вайнер Борис Григорьевич** "Изучение сорбционных свойств поверхности Со- и Се-содержащих цеолитов тепловизионным методом высокого разрешения"

17.25 Перерыв

17.30 **Басалаев Алексей Алексеевич** "Фрагментация ионов биологически значимых молекул"

17.45 **Ершов Кирилл Сергеевич** "Получение атомов титана и вольфрама и их оксидов в молекулярном пучке"

18.00 **Хатымова Ляйсан Зявдатовна** "Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, нестабильные относительно первого триплета"

18.15 **Хвостенко Ольга Григорьевна** "Электронно-возбужденные фешбаховские резонансы при резонансном захвате электронов молекулами"

18.30 **Карелин Александр Иосафович** "Теория Аррениуса и закон Рауля - что общего?"

24 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

9.00 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Строение и свойства биметаллических катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования"

9.20 **Флид Виталий Рафаилович** "Гидридные комплексы никеля и палладия в каталитических реакциях формирования и разрыва С-С-связи"

9.40 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Превращение обводненных растворов этанола в присутствии цеолитсодержащего Pd-Zn/MFI/Al₂O₃ катализатора"

9.55 **Гаврилов Константин Николаевич** "Лиганды фосфитной природы с оксаламидной основой в асимметрическом металлокомплексном катализе"

10.10 Перерыв

10.20 **Чолач Александр Романович** "Структурные особенности активных центров в каталитическом синтезе аммиака на поверхности металлов, сплавов и кластеров"

10.35 **Шутилов Алексей Александрович** "Окисление 3-пиколина в никотиновую кислоту в условиях микроволнового нагрева на оксидных ванадий-титановых катализаторах"

10.50 **Покочужева Екатерина Васильевна** "Влияние метода приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на усиление сигнала ЯМР в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом"

11.05 **Ковальский Виктор Юрьевич** "Окислительный механизм окисления метана на феррильной группе [FeO]₂⁺ в цеолите ZSM-5"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

16.00 **Матиева Зарета Муратовна** "Влияние условий постсинтетической обработки цеолита MFI на физико-химические и каталитические свойства в превращении диметилового эфира в углеводороды"

16.15 **Столяров Игорь Павлович** "Роль ионных пар в гидрировании алкенов и алкинов в растворах гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия"

16.30 **Чепайкин Евгений Григорьевич** "Гомогенное окисление алканов: дизайн каталитических систем, окислители, механизмы"

16.45 Перерыв

17.00 **Пашалиев Бекир Латифович** "Получение наночастиц оксида железа Fe₃O₄ и использование в роли катализатора в синтезе Фишера-Тропша"

17.15 **Сулейманова Самира Аббас** "Электронноакцепторные и электронодонорные свойства катализаторов на основе Si₁Al по данным ЭПР- спектроскопии адсорбированных молекул"

17.30 **Юнусов Мирахмад Пулатович** "Исследование адсорбентов очистки газов риформинга от HCl синтезированных на основе вторичного сырья"

25 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 4 (гомогенный и гетерогенный катализ)

1. **Абрамова Дарья Сергеевна** "Синтез высших алифатических нитрилов путем термического крекинга n-алканов в присутствии нитратов"
2. **Арапова Ольга Владимировна** "Изучение превращения органической массы лигнина при микроволновом воздействии"
3. **Бабкин Юрий Алексеевич** "Влияние типа среды на показатели конверсии полипропилена и полиэтилена в процессах термического и каталитического крекинга"
4. **Гаврилов Владислав Константинович** "Бисдиамидофосфиты в палладиевом и родиевом энантиоселективном катализе "
5. **Гайтко Ольга Максимовна** "Сложные оксиды РЗЭ со структурой Pb₂SbO₆ - новые гетерогенные катализаторы в реакциях окисления CO "
6. **Герасимов Евгений Юрьевич** "Исследование формирования смешанных Mn-Co оксидов из перовскитов состава LaCo_{1-x}MnxO₃"
7. **Дементьев Константин Игоревич** "Селективная деоксигенация продуктов на основе биомассы в реакции каталитического крекинга"
8. **Жарова Полина Александровна** "Превращение этанола в линейные альфа-спирты в присутствии медьсодержащих катализаторов"
9. **Жарова Полина Александровна** "Гетерогенно-каталитическая кросс-конденсация биоспиртов"
10. **Жарова Полина Александровна** "Кросс-конденсация биооксигенатов в присутствии Pt-Re/Al₂O₃ катализатора"

11. **Жарова Полина Александровна** "Кросс-конденсация биооксигенатов в присутствии Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора"
12. **Зимарев Владислав Сергеевич** "Хиральные индукторы фосфитной природы на основе гидроксилсодержащих амидов"
13. **Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич** "Роль катализатора в синтезе ацетиленовых спиртов на основе карбида кальция"
14. **Константинов Григорий Игоревич** "Применение гибридной мембранно-каталитической технологии в процессе получения ценных мономеров"
15. **Коробов Александр Исаакович** "Двумерные разбиения Пуассона-Вороного на квадратных решетках и их континуальные аналоги"
16. **Коробов Александр Исаакович** "Отравление в решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции"
17. **Насуллаев Хикматулло Абдулазизович** "Синтез эффективных катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья"
18. **Николаев Сергей Александрович** "Эффект размера активной фазы и природы носителя в катализе конверсии биооксигенатов на иммобилизованных частицах золота"
19. **Николаев Сергей Александрович** "Селективный гидрогенолиз глицерина в пропиленгликоль-1,2 на ультрадисперсных частицах меди"
20. **Паланкоев Тимур Ахметович** "Исследование методами колебательной спектроскопии изменений в процессе превращения лигнина под влиянием СВЧ-излучения"
21. **Паланкоев Тимур Ахметович** "Изучение каталитического крекинга ацетона и углеводородов методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии"
22. **Парманов Аскар Басымович** "Гомогенно - каталитическое винилирование карбоновых кислот"
23. **Ромазанова Дарья Александровна** "Каталитический крекинг нефтяных фракций в присутствии соединений вольфрама, сформированных *in situ*"
24. **Рощупкина Дарья Алексеевна** "Превращение смешанного лигнина в синтез-газ при стимулировании микроволновым излучением"
25. **Уваров Валерий Иванович** "Разработка СВС мембраны для процесса дегидрирования бутиленов в бутадienes"
26. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Первый лиганд фосфитной природы для металлокатализа на основе псевдодипептида "
27. **Флид Виталий Рафаилович** "Молекулярный дизайн каталитических систем в реакциях с участием норборнадиена"
28. **Шилина Марина Ильинична** "Окисление монооксида углерода на Co-Se-модифицированных цеолитах"

29. **Эзжеленко Дарья Игоревна** "Влияние метода синтеза на активность Au-катализаторов конверсии этанола в бутанол-1"
30. **Дементьева Оксана Сергеевна** "Каталитические свойства Fe-содержащих суспензий для осуществления синтеза Фишера-Тропша в сларри-реакторе, промотированные щелочными металлами"
31. **Иванцов Михаил Иванович** "Новые железосодержащие композитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе целлюлозы"
32. **Норко Семен Иванович** "Наноразмерные каталитические суспензии на основе железа, обладающие пониженной селективностью по диоксиду углерода в синтезе Фишера-Тропша в сларри-реакторе"
33. **Пономарева Анна Константиновна** "Каталитические свойства низкоконцентрированных Fe-содержащих суспензий в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша в сларри-системе"
34. **Чудакова Мария Владимировна** "Формирование Cu-Co-содержащих каталитических суспензий для получения оксигенатов из синтез-газа"
35. **Сагарадзе Александр Дмитриевич** "Синтез олефинов из продуктов синтеза Фишера-Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов"
36. **Смирнов Андрей Анатольевич** "Исследование NiCr-SiO₂ катализаторов на стабильность и активность в гидрировании модельного соединения бионефти – анизол"

Вечерняя сессия

16.00 Круглый стол

26 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 Закрытие Симпозиума

27 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Отъезд участников

Лекции

Инновации в фотохромизме органических систем

Барачевский В.А.

Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Явление фотохромизма или обратимого фотоиндуцированного изменения окраски веществ известно давно, но активное его исследование началось в середине прошлого века и приобрело особое значение в настоящее время. Возросший интерес к этому явлению обусловлен тем, что исходная и фотоиндуцированная формы веществ различаются не только окраской, но и другими физико-химическими свойствами (оптическими, электрическими, магнитными). Оно стало привлекательными для создания смарт («умных») материалов различного назначения. К настоящему времени результаты фундаментального исследования этого явления практически реализованы в промышленности при создании солнцезащитных устройств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от уровня освещенности, и в разработке научных основ создания трехмерной оперативной оптической памяти сверхвысокой информационной емкости.

Данный обзор посвящен анализу перспектив применения фотохромизма в новых областях органической фотоники, особенно в высокофункциональных направлениях оптоэлектроники, информационной и нанотехнологий. Показано, что наибольшее внимание уделяется разработке наноразмерных фотопереклюателей, обратимо изменяющих флуоресцентные и электрические свойства, предназначенных для замены электрических компьютерных процессоров на оптические, создания оптических аналогов электронных компонент (переклюатели, логические схемы, транзисторы) и фотоуправляемых молекулярных машин. Фотохромные маски обеспечивают повышение разрешающей способности современных средств литографии.

Одним из перспективных направлений создания инновационных материалов является разработка фотохромных тканевых материалов для многофункциональной одежды и камуфляжных покрытий на основе прямого и обратного явлений фотохромизма.

Все возрастающую значимость приобретают результаты исследований фотохромных систем биологического и медицинского назначений. Они внедряются в методы фотофлуоресцентной визуализации клеток и биорганйзмов, фотоуправления свойствами нуклеотидов и пептидов, функциями биоканалов, биоактивностью, сенсорики и способами доставки лекарств в организме.

Ядерно-магнитный контроль раковых клеток

А.Л. Бучаченко^{1,2,3}

1. Институт химической физики РАН;
2. Научный центр РАН в Черноголовке;
3. Московский университет; Ярославский университет

Синтез ДНК в клетках производят ДНК-полимеразы – ферменты, работа которых управляется ионами магния, кальция, цинка. Замена ионов $^{24}\text{Mg}^{2+}$, $^{40}\text{Ca}^{2+}$, $^{64}\text{Zn}^{2+}$ с немагнитными ядрами такими же ионами $^{25}\text{Mg}^{2+}$, $^{43}\text{Ca}^{2+}$, $^{67}\text{Zn}^{2+}$ с магнитными ядрами в 3–5 раз подавляет синтез ДНК. По этой причине ядерно-магнитные ионы убивают раковые клетки.

Инфракрасная термография нового поколения как метод анализа поверхности высокодисперсных твердотельных структур

Вайнер Б. Г.

ИФП СО РАН, НГУ, г. Новосибирск

Изучение физико-химических свойств поверхности высокодисперсных (порошкообразных) материалов актуально для академической науки и для промышленных технологий, связанных, в частности, с производством катализаторов. Настоящий доклад представляет собой обзор, посвященный изучению термодинамически неравновесных сорбционных процессов и каталитических реакций, протекающих на поверхности высокодисперсных твердотельных структур органической и неорганической природы, в том числе – содержащих наноразмерные частицы благородных металлов. Представлены работы, где ведущим инструментом экспериментальных исследований является инфракрасная термография высокого временного и температурного разрешения – современное матричное тепловидение [1].

Высокая информативность, обеспечиваемая использованием тепловизионного метода, достигается за счет применения инновационной бесконтактной измерительной технологии, основанной на том, что динамические прецизионные исследования (см. рис. 1) производят без физического вмешательства в реакционное пространство, в пределах которого развиваются изучаемые процессы. Использование такого подхода является одним из прорывных трендов в экспериментальной химической физике.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00956.

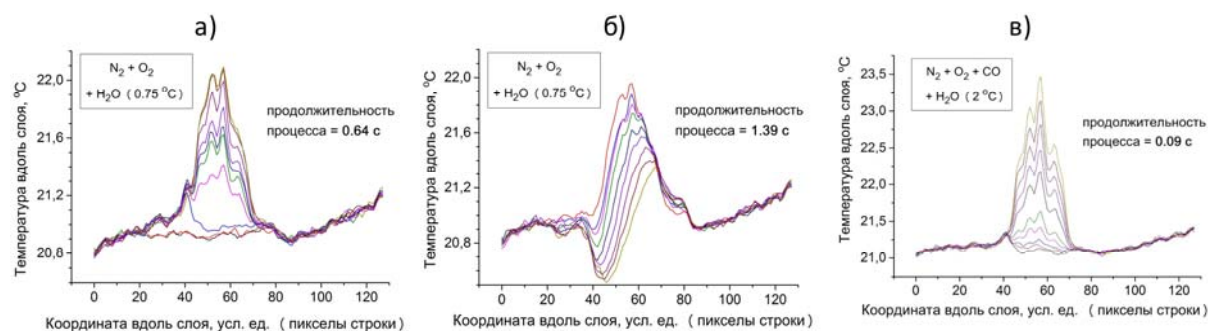


Рис. 1. Динамика температурных изменений в слое катализатора Au/Al₂O₃ при напуске газа в реактор со стенками, прозрачными в ИК области спектра. а) Зарождение процесса (полное время регистрации $\Delta T = 0.64$ с); б) возбуждение и продвижение адсорбционно-десорбционной волны по окончании процесса а) ($\Delta T = 1.39$ с); в) всплеск, обусловленный началом каталитической реакции окисления СО на золоте (ΔT

ЛИТЕРАТУРА

1. Vainer B. G. Focal plane array based infrared thermography in fine physical

experiment// J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, vol. 41, no. 6, pp. 065102.

Метод спиновых зондов для диагностики биосовместимых полимерных материалов, полученных в сверхкритическом диоксиде углерода

Голубева Е.Н., Чумакова Н.А., Лунин В.В.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Биорезорбируемые полимерные материалы на основе полилактидов и полилактогликолидов широко используются в современной медицине, и область их применения непрерывно растет. Перспективным методом получения и обработки полимеров медицинского назначения является технология с использованием сверхкритического флюидного диоксида углерода (скСО₂). Полученные таким образом полимерные формы не содержат следов токсичных растворителей, а варьирование параметров процесса позволяет изменять морфологию полимерного материала в широком диапазоне. На этапе обработки в скСО₂ полимер может быть импрегнирован биологически активными веществами.

Лекция посвящена исследованию структуры и свойств различных полимерных форм (пленок, микрочастиц, вспененных образцов), полученных из D,L-полилактида в среде скСО₂ с одновременной импрегнацией биологически активными веществами, содержащими нитроксильный фрагмент (спиновые зонды TEMPOL, TEMPONE, АТI, спин-меченые диклофенак, дигидрохверцетин, токоферол). С использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса проанализированы содержание и локальное окружение парамагнитных соединений в полимерных матрицах различного строения, установлены кинетические закономерности высвобождения введенных веществ из микрочастиц в ходе набухания и гидролиза полимера в среде, имитирующей биологические жидкости. Показано, что спектроскопия ЭПР является перспективным методом, позволяющим осуществлять комплексный анализ материалов, получаемых из биоразлагаемых полимеров с использованием скСО₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-29-06059, 17-02-00445, 16-03-00333.

Нанотехнологии и квантово-химическое моделирование в разработке трехмерной 3D флэш памяти нового поколения

В.А.Гриценко

ИФП им. А.В. Ржанова, СО РАН, Новосибирск

Представлен обзор физических принципов нанометровых кремниевых приборов флэш памяти. В настоящее время доминируют, предложенные в ИФП TaN-(15nm)-Si₃N₄(5nm)-SiO₂(3.5nm)-Si(TANOS), приборы памяти терабитной емкости [1]. Такие приборы основаны на локализации электронов и дырок на глубоких (1.5 эВ) ловушках в Si₃N₄ и хранят информацию без потребления энергии 10 лет при 85 °С. С помощью квантово-химического моделирования, экспериментов по фотолюминесценции и транспорту заряда в ИФП установлена природа ловушек, ответственных за эффект памяти в TANOS. В качестве ловушек в Si₃N₄ выступает избыточный, нестехиометрический кремний в виде Si-Si связей [2,3]. Ловушки в Si₃N₄ играют позитивную роль. В отличие от Si₃N₄, ловушки в Al₂O₃ играют негативную роль, так как токи утечки по этим ловушкам приводят к уменьшению времени хранения информации в TANOS памяти. С помощью квантово-химического моделирования установлено, что в качестве ловушек в Al₂O₃ выступают вакансии кислорода. Рассматриваются ограничения на величину окна памяти, обусловленные Вигнеровской кристаллизацией электронов, локализованных на ловушках в Si₃N₄. Вигнеровская кристаллизация в Si₃N₄ обусловлена кулоновским отталкиванием электронов и дырок, локализованных на ловушках в Si₃N₄. В результате кулоновского взаимодействия образуется трехмерное Вигнеровское стекло. Анализируется флэш память на основе локализации электронов и дырок в HfO₂ [4], Ta₂O₅ [5]. Рассматривается флэш память на графене и мультиграфене [6].

1. V.A. Gritsenko, Silicon Nitride on Si: Electronic Structure for Flash Memory Devices, chapter in book "Thin Films on Si: Electronic and Photonic Applications" p.273-322, "World Scientific Press", New York, 2016.
2. V.A. Gritsenko, *et al.* Appl. Phys. Lett., v. 109, p. 06294, 2016.
3. А.А. Карпушин, и др. Письма в ЖЭТФ, т.103, с.188, 2016.
4. V. A. Gritsenko, *etal.* Physics Reports, 613, p.1, 2016.
5. V. A. Gritsenko, *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 3769, 2018.
6. Ю. Н. Новиков, и др. Микроэлектроника, т. 45, с.66, 2016.

Молекулярное моделирование механизмов регуляции активности ферментов

Немухин А.В.^{1,2}, Коц Е.Д.^{1,2}, Варфоломеев С.Д.^{1,2}

1. Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, Москва

2. Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва

Современные вычислительные технологии обеспечивают значительную поддержку экспериментальным исследованиям структуры и функций ферментов. Прежде всего, компьютерные расчеты позволяют не только строить полноатомную трехмерную структуру белка, но и моделировать механизмы химических процессов, протекающих в ферментах. Компьютерные расчеты энергетических профилей элементарных стадий химических преобразований в многостадийных реакциях ферментативного катализа на основе методов квантовой механики – молекулярной механики (КМ/ММ) заняли прочное место в химической энзимологии.

Другое направление молекулярного моделирования в химической энзимологии рассматривает модуляцию ферментативной активности через воздействие на активный сайт, включая как нековалентное ингибирование, так и аллостерическую регуляцию.

Для компьютерного моделирования аллостерической регуляции необходимы достаточно трудоёмкие расчеты в рамках современных подходов молекулярной динамики (МД). Одним из наиболее перспективных способов статистической обработки данных МД является метод динамического сетевого анализа, основанный на теории графов. Такая модель позволяет выявить наиболее заселённые пути передачи биологического сигнала между функционально значимыми областями белковой макромолекулы. По изменению основных путей передачи информации можно выявить механизм влияния любого возмущения белковой структуры на её каталитические свойства. Новейшие подходы к описанию явления аллостерии базируются на предположении, что регуляция в результате перераспределения в конформационных ансамблях многих состояний. Такое определение процесса предполагает зависимость механизмов этих переходов от их кинетических параметров. Модель состояний Маркова позволяет на основе набора коротких МД траекторий построить кинетическую модель и оценить времена самых медленных переходов системы.

В докладе методы компьютерного моделирования активности ферментов проиллюстрированы на примере аспартоацилазы человека.

Исследование поддержано грантом РФФ 18-13-00030.

Проблемы расчета поверхностного натяжения в трех-агрегатных системах

Товбин Ю.К.^{1,2}

1. ИОХН им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

2. ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

Обнаруженная недавно некорректность применения классической термодинамики к описанию малых систем (в силу нарушения условий ее привязки к реальным экспериментальным данным), потребовала ревизии существующих подходов для расчета поверхностного натяжения, которые характеризуются множественностью, нестыкующихся друг с другом, его определений, основанных на механических и термодинамических положениях. Такая ситуация не способствует развитию методов моделирования и прогнозирования многих поверхностных процессов: т.к. отсутствует однозначное определение самого *изучаемого объекта*.

Для решения данного вопроса использована современная молекулярно – статистической теории на базе дискретно – континуального подхода к описанию распределений молекул в трех-агрегатных системах. Этот метод является единственным, который гарантирует равноточное описание самих трех агрегатных состояний и границ их раздела фаз.

Впервые за 140 лет существования термодинамики Гиббса сформулирован единственно корректный способ расчета поверхностного натяжения равновесных систем пар – жидкость по Гиббсу, который не зависит от кривизны границы раздела фаз.

Данный способ включает в себя следующие требования:

- 1) объемные состояния сосуществующих фаз должны удовлетворять теории конденсации Янга – Ли,
- 2) система должны удовлетворять трем частным условиям на механическое, энергетическое и химическое равновесия, а также
- 3) дополнительным требованиям – наличие точно таких же трех равновесий внутри каждой точки переходной области, при условии
- 4) использования эквимолекулярной поверхности разделяющей поверхности для чистого вещества или его аналога для смесей.

В лекции обсуждаются вопросы: 1) почему метастабильные капли не удовлетворяют теории Янга – Ли, и почему ей удовлетворяют равновесные капли, недавно обнаруженные в 2010 году; 2) как сформулированный способ расчета поверхностного натяжения системы пар – жидкость может быть перенесен на трех-агрегатные системы; 3) где еще термодинамические подходы дают ошибочные результаты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

Моделирование сенсорных свойств и поглощения ультракоротких лазерных импульсов металлоксидными пленками

¹В.Л. Боднева, ^{1,2}В.Ф. Громов, ³В.А. Астапенко, ³С.В. Сахно, ¹М.И. Иким,
^{1,3}М.А. Кожушнер, ¹В.С. Посвянский, ^{1,2,3}Л.И. Трахтенберг

¹ИХФ РАН, Москва

²АО «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», Москва

³Московский Физико-Технический Институт(ГУ), Долгопрудный

Развита теория сенсорного отклика на газы восстановители в наноструктурированных полупроводниковых оксидах. Захват электронов проводимости адсорбированным кислородом вызывает перераспределение электронов в наночастицах, так что приповерхностная плотность электронов уменьшается. Проводимость в системе, пропорциональная плотности электронов в контактах наночастиц. При адсорбции газов восстановителей (H_2 , CO) ионы атомарного кислорода вступают с ними в реакцию, электроны освобождаются, и уходят в объем наночастицы. Проводимость системы возрастает, что соответствует сенсорному эффекту. С использованием разработанной ранее модели, описывающей распределение электронов проводимости в полупроводниковой наночастице, построена кинетическая схема, с учетом взаимосвязи концентрации электронов внутри наночастицы и на ее поверхности. Решены соответствующие уравнения и найдены теоретические зависимости чувствительности сенсора от температуры, которые неплохо описывают результаты эксперимента.

Исследовано фотопоглощение ультракоротких электромагнитных импульсов наночастицами ИТО в диэлектрической матрице. Обсуждается целесообразность использования, в случае ультракоротких электромагнитных импульсов, полной вероятности фотопоглощения вместо вероятности в единицу времени. Показано, что при отрицательной отстройке несущей частоты импульса от частоты плазмонного резонанса зависимость вероятности фотопоглощения является нелинейной функцией длительности импульса. Для достаточно больших по модулю отстроек в данной зависимости возможно образование максимума, положение которого зависит от показателя преломления матрицы. Предлагается метод измерения параметров окружающей среды путем анализа временных зависимостей данного фотопроцесса. Проведены соответствующие расчеты для скорректированного гауссовского импульса и ИТО с различным уровнем легирования.

Особенности топохимических реакций в наночастицах

Чернавский П.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

На ряде примеров рассмотрены различия в механизмах и кинетике топохимических реакций в массивных фазах и наночастицах.

Показано, что кинетика процесса карбидирования наночастиц железа принципиально отлична от процесса карбидирования крупных частиц. В качестве примера приведена кинетика карбидирования железа в катализаторах FeK/SiO₂ и плавленных железных катализаторах.

Продемонстрировано необычное поведение наночастиц кобальта в процессе низкотемпературного окисления. Показано и теоретически обосновано образование полых сфер оксида кобальта при окислении наночастиц металла. Обнаружено наличие критического размера наночастиц кобальта в реакциях последовательного окисления-восстановления. Найдены оптимальные условия пассивации кобальтовых катализаторов.

Обнаружен перкаляционный фазовый переход при окислении наночастиц никеля в матрице пористого носителя.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТА РФФИ №16-03 – 00215-а.

1. Чернавский П.А., Зайковский В.И., Панкина Г.В. // *Журнал физической химии*, 2012, том 86, № 8, с. 1390-1396
2. Chernavskii P.A., Ivantsov M.I., Pankina G.V., Lunin V.V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, том 85, № 11, с. 2050-2053
3. Chernavskii P.A., Pankina G.V., Zaikovskii V.I., Peskov N.V., Afanasiev P. // *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, V. 112, № 26, pp. 9573-9578

Гетероструктуры на основе графена: реальность и перспективы

Чернозатонский Л.А., Артюх А. А., Демин В.А., Квашнин Д.Г.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Чрезвычайно высокая подвижность носителей заряда в графене побудила исследовать уникальные свойства в других двумерных (двумерных) материалах, таких как гексагональный нитрид бора (h-BN), фосфор, силицин и дихалькогениды переходных металлов [1-3]. Последние соединения вызвали большой интерес из-за перспективы их применений в нанoeлектронике и оптоэлектронике, поскольку их полосовые зазоры перестраиваются в зависимости от количества слоев. Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры, состоящие из нескольких атомных слоев в сочетании с графеновыми остаются гибкими и почти полупрозрачными. Они обладают замечательными свойствами, которые могут не встречаться в их отдельных составляющих слоях.

В этом обзорном докладе предполагается выделить некоторые из последних разработок по электронным и оптоэлектронным свойствам гетероструктур на основе графена. Особое внимание уделяется двухслойным графеновым и графен/h-BN структурам, а также их аналогов с «замкнутыми» отверстиями [4,5], особенностям их полуметаллических, металлических и полупроводниковых свойств.

Обсуждаются перспективы и возможные приложения таких материалов также в нанокompозитах, суперконденсаторах, биомедицинских и фотовольтаических устройствах.

Работа поддерживается грантом № 17-02-01095 РФФИ.

1. K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, *Science* 353, 6298 (2016).
2. Л.А. Чернозатонский, А. А. Артюх, *УФН* 188 (1) 1 (2018).
3. A.G. Kvashnin, P. B. Sorokin, L.A. Chernozatonskii, *Com. Materials Science* 142, 32 (2018).
4. L.A.Chernozatonskii, V.A. Demin Ph. Lambin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 27432 (2016).
5. Л.А. Чернозатонский, Демин В.А., *Письма в ЖЭТФ* 107 (5), 333 (2018).

Свойства оксида графита и мембран на его основе по данным спектроскопии ЭПР

Чумакова Н.А., Ребрикова А.Т. Воробьев А.Х., Коробов М.В.
МГУ, Москва

Оксид графита – слоистый нестехиометрический материал, получаемый окислением графита. Данный материал является прекурсором при изготовлении молекулярно-избирательных мембран, графеновой бумаги, и др. Особый интерес, как с практической, так и с фундаментальной точки зрения, представляет взаимодействие оксида графита с полярными растворителями. Многие полярные жидкости сорбируются в межплоскостное пространство оксида графита, вызывая увеличение межплоскостных расстояний с 5-7Е до 30-50 Е. Информации о свойствах сорбированной жидкости мало, и она достаточно противоречива – известно только, что сорбированный растворитель не участвует в процессах кристаллизации/плавления. Ряд авторов характеризуют полярный растворитель, в основном воду, в межплоскостном пространстве оксида графита как «связанный». В то же время, факт прохождения воды сквозь мембраны из оксида графита свидетельствует о трансляционной подвижности молекул воды в межплоскостном пространстве.

В докладе впервые будут представлены результаты изучения систем «оксид графита – полярный растворитель» и мембран на основе оксида графита с помощью метода спинового зонда. Будет показано, что полярные жидкости (вода, ацетонитрил, метанол, пентанол) в межплоскостном пространстве оксида графита обладают подвижностью, сравнимой с подвижностью жидких растворителей. Будет продемонстрирована высокая перспективность спектроскопии ЭПР для изучения процессов инконгруэнтного плавления в системах «оксид графита – полярный растворитель» и оценки ориентационной упорядоченности графеновых плоскостей в мембранах на основе оксида графита.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Получение оптически прозрачной керамики из СВС-порошков оксинитрида алюминия (AlON)

Акопджанян Т.Г.¹, Боровинская И.П.¹, Рупасов С.И.² Левашов Е.А.²,

1. ИСМАН РАН, Черноголовка

2. НИТУ «МИСиС», Москва

Керамика из оксинитрида алюминия широко известна благодаря сочетанию высоких оптических и механических свойств, что позволяет применять ее в различных областях. Основные методы получения порошков AlON на данный момент требуют высокотемпературного печного нагрева (выше 1700°C) в течение нескольких часов.

Для получения порошков оксинитрида алюминия нами был применен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), как эффективный метод для получения порошков и плотных керамических материалов, в частности нитридной керамики.

С целью получения однофазного порошка AlON в нашей работе изучалось горение смеси Al/Al₂O₃ в азоте высокого давления (10-80 МПа). Но из-за низкого теплового эффекта малого количества алюминия (~12.8 масс. % Al необходимо для получения однофазного AlON с содержанием 35.7 мол.% AlN) было предложено ввести в систему более экзотермическую реакцию окисления путем добавления перхлората магния и перхлората калия (дополнительных окислителей алюминия). Таким образом, было изучено горение смесей Al + Al₂O₃ + Mg(ClO₄)₂ и Al + Al₂O₃ + KClO₄. Данный подход позволил получить высокие температуры (выше 1800 °C) и скорость горения. Благодаря высокой температуре горения и высокому давлению азота были получены однофазные порошки оксинитрида алюминия. Представлена зависимость параметра решетки AlON от содержания азота при СВС под давлениями 10-60 МПа. Показано повышение параметра решетки с увеличением содержания азота в AlON.

Полученные порошки были использованы для получения прозрачной керамики из AlON. Все известные методы спекания требуют высокой температуры 1800–2000 °C. В данной работе, проводилось свободное спекание порошков оксинитрида алюминия при 1930°C в течении 2-6 часов с добавлением 0,5% Y₂O₃. Была получена прозрачная керамика из оксинитрида алюминия (до 25,5% светопропускания для образцов толщиной 1,2мм) спеканием при 1930°C и 6 часах выдержки чистого порошка AlON (с использованием 0,5% оксида иттрия), полученного методом СВС. Проведено сравнение характеристик керамики, полученной из порошков AlON с использованием перхлората магния и калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №56.

Фрагментация ионов биологически значимых молекул.

Басалаев А.А.¹, Кузьмичев В. В.^{1,2}, Панов М.Н.¹, Смирнов О.В.¹

1. ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

2. СПбПУ им. Петра Великого, Санкт-Петербург

Среди молекул органических веществ можно выделить относительно небольшую группу, которую иногда называют «строительными блоками жизни». К этой группе относятся 22 аминокислоты, из которых строятся белки, и 5 оснований нуклеиновых кислот, которые входят в состав РНК и ДНК и являются «буквами» генетического кода.

Для исследования фрагментации изолированных молекулярных ионов была использована экспериментальная методика, основанная на времяпролетном анализе зарядового и массового состава ионов-фрагментов, образующихся в процессе ион-молекулярного взаимодействия, при одновременной фиксации зарядового состояния налетающего иона после взаимодействия с молекулой. Мишень из молекул в газовой фазе с плотностью, обеспечивающей режим однократных столкновений, создавалась при нагреве кристаллических аминокислот и оснований нуклеиновых кислот.

При столкновении ионов, имеющих скорость меньше скорости валентных электронов молекулы, процесс ионизации, в основном, осуществляется в результате захвата электрона налетающим ионом. Уже при захвате одного электрона для большинства исследованных молекул с высокой вероятностью происходит фрагментация, образующегося однозарядного молекулярного иона. Схема фрагментации иона, образующегося в результате захвата, как правило, имеет много общего со схемой фрагментации однозарядных молекулярных ионов, образующихся при ионизации электронным ударом. Однако было показано, что существуют ион-молекулярные системы, в которых из-за специфики термов образующейся в процессе столкновения квазимолекулы, захват одного электрона приводит к образованию молекулярных ионов в возбужденном состоянии и, как следствие, к значительному росту вероятности фрагментации. Кроме того, было обнаружено, что схема фрагментации промежуточных двухзарядных молекулярных ионов, образующихся в процессах захвата одного электрона с ионизацией, и захвата двух электронов различна. Этот эффект качественно объясняется различным электронным возбуждением промежуточных молекулярных ионов.

Таким образом, было показано, что основной механизм фрагментации образующихся в исследованных процессах молекулярных ионов — электронное возбуждение. Кроме того, было показано, что некоторые из исследованных веществ при нагревании разлагаются с образованием либо

молекул H_2O , либо молекул CO_2 , причем температура разложения зависит от материала, из которого изготовлена печь.

Неинвазивное исследование процессов фотоиндуцированной клеточной смерти с помощью голографической микроскопии

Белашов А.В.¹, Жихорева А.А.^{1,2}, Салова А.В.³, Беляева Т.Н.³, Корнилова Е.С.³, Семёнова И.В.¹, Васютинский О.С.¹

1. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. Университет ИТМО, Санкт-Петербург
3. Институт Цитологии РАН, Санкт-Петербург

Несмотря на широкое использование в цитологии методов флуоресцентного анализа состояний живых клеток, такие методы обладают рядом существенных недостатков, одним из которых является высокая фототоксичность. Хотя на сегодняшний день разработано большое количество способов уменьшения негативного влияния лазерного излучения на клетку, многие из этих методов приводят к уменьшению соотношения сигнал/шум или пространственного разрешения получаемых изображений [1]. Это связано, прежде всего, с тем, что интенсивность сигнала флуоресценции живых клеток напрямую связана со скоростью распада молекул флуорофора, проявляющегося в обесцвечивании. В то же время голографические методы мониторинга живых клеток лишены этого недостатка и позволяют производить наблюдения за микроскопическими объектами при предельно низких дозах оптического излучения [2]. Особенно важным данное преимущество становится при изучении фототоксичности фотосенсибилизаторов, специально разрабатываемых для генерации активных форм кислорода в клетках и инициации процессов их гибели.

В рамках данной работы было проведено исследование процессов клеточной гибели, индуцированных генерацией активных форм кислорода посредством фотосенсибилизатора Радахлорина. С помощью цифровой голографической микроскопии производился мониторинг морфологических и оптических параметров живых клеток линии HeLa в течение часа после фотодинамического воздействия. В результате работы было показано, что различные дозы фотодинамического воздействия ведут к изменению морфологических параметров клеток с разной скоростью. Это может быть использовано для дальнейшего неинвазивного исследования эффективности фотосенсибилизаторов и режимов фотодинамической терапии.

[1] Icha J. et al. Phototoxicity in live fluorescence microscopy, and how to avoid it //Bioessays. – 2017. – Т. 39. – №. 8.

[2] Kemmler M. et al. Noninvasive time-dependent cytometry monitoring by digital holography //Journal of biomedical optics. – 2007. – Т. 12. – №. 6. – С. 064002.

Спинзависимые механизмы биологической ферментативной магниточувствительности.

Бердинский В.Л.¹, Летута У.Г.¹, Пен Шан², Ин Дачуан², Илангован Р.³

1. Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия,
2. Северозападный политехнический университет, Сиань, КНР,
3. Институт фундаментальной медицины, Мадрас, Индия

Внутриклеточные спинзависимые ферментативные реакции являются наиболее вероятным кандидатом на роль «первичных магнитосенсоров» в живых организмах [1]. Большой массив экспериментальных данных, демонстрирующих, с той или иной степенью достоверности, магниточувствительность различных биологических систем, нуждается в надежном теоретическом физико-химическом обосновании.

Примеры экспериментальных наблюдений магниточувствительности прокариотических клеток *E. coli* в слабых магнитных полях в присутствии магнитных и немагнитных изотопов магния приведены в работах [2 - 4]. В работах [5 - 6] экспериментально доказано влияние сверхслабых ($H < 10^{-5}$ Т) и сильных ($H = 16$ Т) магнитных полей на клеточные культуры остеокластов и остеобластов.

Квантовомеханическое описание магнитных эффектов внутриклеточных ферментативных реакций основано на формализме спиновых матриц плотности [7]. Предполагается, что спинзависимой стадией является перенос или смещение электронной плотности в активных сайтах ферментов. Показано, что магнитные и ядерноспиновые эффекты способны изменять скорости внутриклеточных ферментативных реакций.

1. Бучаченко А.Л. Усп. Химии, 2014. Т. 83. № 1. С. 1-12.
2. Летута У.Г., Авдеева Е.И., Доклады Академии наук. 2017. Т. 474. № 3. С. 378-381.
3. Летута У.Г., Авдеева Е.И., Бердинский В.Л. Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 5. С. 1102.
4. Летута У.Г., Веккер А.С., Корнилова Т.А., Грязнов А.А., Чеплаков И.А. Доклады Академии наук. 2016. Т. 469. № 4. С. 501-503.
5. Jian Zhang, Xiaofeng Meng, Chong Ding, Li Xie, Pengfei Yang, and Peng Shang. Electromagnetic Biology and Medicine, 2016, DOI: 10.3109/15368378.2016.1141362.
6. Jiancheng Yang, Jian Zhang, Chong Ding, Dandan Dong, Peng Shang. Biol. Trace Elem. Res. , DOI: 10.1007/s12011-017-1161-5.
7. Letuta U.G., Berdinskiy V.L., Udagawa C., Tanimoto Y. Bioelectromagnetics. 2017. Т. 38. № 7. С. 511-521.

Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и резинового наполнителя

*Бревнов П.Н.¹, Гаврилов Ю.А.¹, Акульшин В.В.¹, Гринев В.В.¹,
Михеев П.В.², Красоткина И.А.¹, Голубев Е.К.³*

1. ИХФ РАН, Москва
2. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва
3. ИСПМ РАН, Москва

Модификация сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в качестве наполнителя частиц измельченной резины позволяет повысить демпфирующие свойства и дает возможность склеивания с различными материалами (резина, пластики, металлы и др.). В то же время, при разработке композиционного материала необходимо обеспечить сохранение механических характеристик и износостойкости на требуемом уровне.

В данном сообщении представлены результаты исследования влияния дисперсного резинового наполнителя на деформационно-прочностные свойства и износостойкость СВМПЭ, а также прочность клеевого соединения композитов СВМПЭ-резина между собой.

В качестве компонентов для получения композиционных материалов использовали порошок СВМПЭ марки GUR 4120 производства компании Ticona со средним размером частиц 120 мкм и резиновый порошок (РП), полученный экструзионным способом из отработанных автопокрышек со средним размером 450 мкм.

Композиционные материалы получали механическим сухим смешением компонентов с последующим термопрессованием при температуре 165°C и давлении прессования 10 МПа. Из полученных пластин толщиной 4 и 6 мм вырезали образцы для испытания механических свойств и износостойкости материалов.

Введение РП в СВМПЭ приводит к повышению коэффициента трения, снижению твердости, модуля упругости и деформационно-прочностных характеристик. В то же время, испытание композитов на устойчивость к абразивному износу показало, что при содержании до 40 об.% РП практически не влияет на износостойкость композиционных материалов в условиях износа по шкурке и значительно повышает (на 20-30%) износостойкость материалов в условиях гидроабразивного износа (при высокоскоростном воздействии водно-песчаных суспензий).

Испытание прочности клеевого соединения композитов СВМПЭ-РП с резиной и между собой, показало, что введение РП значительно повышает прочность клеевого соединения. При использовании клея на основе натурального каучука прочность клеевого соединения составляет 0,8-0,9 МПа, при использовании эпоксидного клея 2,5 МПа. Таким

образом, введение РП дает возможность склеивания СВМПЭ с различными поверхностями традиционными клеями.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием №44.6

Квантовые точки перовскитов - будущее фотовольтаики

Бричкин С.Б.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой новый класс люминофоров. Они привлекают внимание исследователей эффективной люминесценцией, узкой линией излучения, перестраиваемой в широком спектральном диапазоне длин волн от 300 нм до 1200 нм за счет изменения состава и размера ККТ, высокой термо- и фото-стабильностью. Благодаря такому уникальному набору характеристик, наряду с относительно простой технологией синтеза, они перспективны для широкого круга практических применений, включая светоизлучающие диоды, дисплеи, оптические фильтры, перестраиваемые лазеры, молекулярную электронику, квантовый компьютеринг, хемо- и био-сенсоры, биомедицинскую диагностику и другие. Особый интерес ККТ вызывают для разработки фотовольтаических систем нового поколения. Прогресс в этой области происходит чрезвычайно быстро. Достаточно высокая эффективность преобразования в 6%, полученная на ККТ PbS в 2013 году, к 2015 году достигла уже 9.2 %. Поиски новых не менее эффективных, но более экологичных и дешевых систем недавно привели исследователей к перовскитам – полупроводникам состава CsPbX₃, где X = Cl, Br или I. В настоящее время перовскиты считаются, вероятно, самыми перспективными материалами для фотовольтаики, и действительно, прогресс применения их в этом направлении поразителен. В 2009 году, когда ККТ перовскитов были впервые использованы в солнечных батареях, на них была получена эффективность преобразования 3,8%. В 2012 году она достигла 10.9%, а в 2015 году превысила 20%. Для получения перовскитов используются широко доступные вещества, обеспечивая их низкую стоимость, они обладают превосходными оптическими и электрическими свойствами: высоким коэффициентом поглощения, интенсивной фотолюминесценцией (до 90%), низкой плотностью ловушек и большой диффузионной длиной носителей зарядов.

В докладе представлены современные литературные данные о свойствах ККТ перовскитов, методах их получения и перспективах практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №1.32П «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», и проекта госзадания №01201361848.

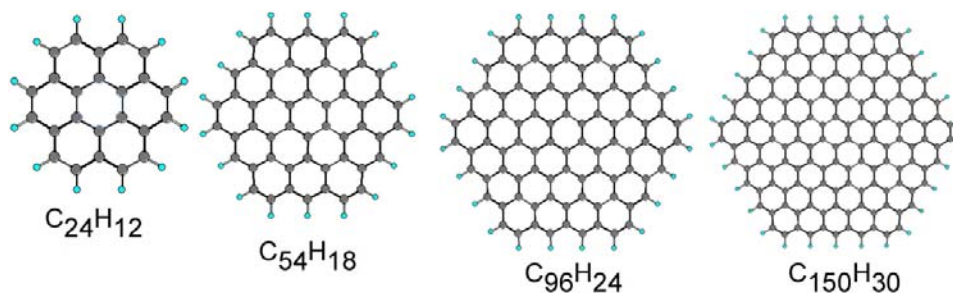
Молекулярные модели графеновых квантовых точек

Будыка М.Ф.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Графеновые квантовые точки (ГКТ) привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов благодаря уникальным физическим, химическим, биологическим свойствам. В то же время многие исследователи отмечают, что широкому внедрению ГКТ в практику мешает не вполне четкое понимание их спектрально-люминесцентных свойств. Например, спектр люминесценции многих ГКТ не зависит от размера (т.е. отсутствует квантовый размерный эффект), но в то же время зависит от длины волны возбуждающего света. Определенную трудность создает непостоянство состава и структуры ГКТ, синтезированных разными методами из разного углеродного сырья.

Молекулярные модели ГКТ – это полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые получают в результате целенаправленного органического синтеза и, в отличие от ГКТ, имеют атомарно точную структуру и воспроизводимые оптические свойства. В качестве примера показана серия ПАУ размером от 1.2 до 2.6 нм (семейство коронена).



В докладе обобщены экспериментальные и расчетные данные по спектрам поглощения и излучения ПАУ разной структуры. Сравнительный анализ показывает, что оптические свойства ГКТ, состоящих из слоев чистого графена, где каждый слой представляет собой полностью π -сопряженную систему из sp^2 -гибридизированных углеродных атомов, зависят от размера, но не зависят от длины волны возбуждающего света. Это относится к синтезированным по типу "снизу-вверх" (bottom-up) модельным молекулярным ГКТ – ПАУ.

Большинство синтезированных по типу "сверху-вниз" (top-down) ГКТ, фактически, не являются квантовыми точками, поскольку их оптические свойства не зависят от размера наночастицы, а определяются отдельными сравнительно небольшими sp^2 -кластерами, разделенными sp^3 -дефектами. Такие ГКТ не имеют определенной структуры, их спектры эмиссии часто зависят от длины волны возбуждающего света, так как они представляют собой смеси различных наночастиц, разнородных по размеру, форме, конфигурации края, содержанию кислорода и т.д.

Изучение сорбционных свойств поверхности Со- и Се-содержащих цеолитов тепловизионным методом высокого разрешения

Вайнер Б. Г.^{1,2}, Ростовщикова Т. Н.³, Шепелин А. В.², Шилина М. И.³

1. ИФП СО РАН, г. Новосибирск

2. НГУ, г. Новосибирск

3. МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Цеолиты, содержащие Со и биметаллические системы (Со + Се), представляют интерес как катализаторы, применяемые, в частности, для окисления СО до СО₂. Известно, что каталитическая активность подобных материалов существенно определяется их сорбционными свойствами. На Au-содержащих катализаторах было продемонстрировано [1], что современный тепловизионный метод [2] способен предоставлять уникальную информацию о сорбционно-каталитических свойствах рассматриваемых высокодисперсных структур. В настоящей работе матричное тепловидение высокого временного и температурного разрешения применено для изучения Со-Се цеолитов.

Исходными носителями для модифицирования кобальтом и церием служили цеолиты ZSM-5 с разным силикатным модулем (SiO₂/Al₂O₃: 30 и 55). Тепловизионному исследованию подвергались библиотеки, состоящие одновременно из четырех образцов, как показано на термограммах рис. 1.

Варьировались массовые количества Со и Се, режимы напуска газа в реакционную камеру, молекулярный состав адсорбата (О₂, СО, Н₂О и др.). Тепловизором регистрировалась динамика температурных изменений, обусловленных адсорбционно-десорбционными процессами. Проведено сравнение термодинамических характеристик с каталитической активностью образцов в реакции окисления СО кислородом при 50 и 110 °С.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00956.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vainer B. G., Fast S. S., Pyrjaev P. A., Moroz B. L. (2017) Phase transition- and catalytic chemical reaction-induced thermal manifestations in gas-solid heterogeneous systems monitored in real time using fast infrared thermography // In: XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (June 26-30, 2017, Novosibirsk, Russia): Abstracts / Novosibirsk: NIIC SB RAS, p. 318.

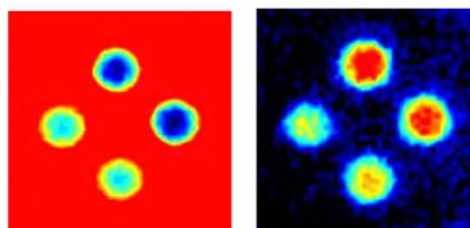


Рис. 1. Термограммы образцов Со-Се катализаторов и их носителей SiO₂/Al₂O₃ в режимах десорбции (слева) и адсорбции (справа).

2. Vainer B. G. Focal plane array based infrared thermography in fine physical experiment// J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, vol. 41, no. 6, pp. 065102.

Новые фотополимеризуемые амфифильные производные тиакаликс[4]арена, содержащие один/два фрагмента 10,12-пентакозадииновой кислоты

Валяхметова А.М.¹, Бурилов В.А.¹, Григорьев И.А.¹, Миронова Д.А.¹,
Султанова Э.Д.¹, Соловьева С.Е.^{1,2}, Антипин И.С.^{1,2}

1. ФГАОУ ВО КФУ, Казань

2. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Органические хемосенсоры являются популярными и широко применимыми системами, позволяющие получать информацию за счет изменения цвета и/или флуоресценции при определении различных аналитов. Среди них особый интерес представляют конъюгированные полимеры – полидиациетилены (ПДА), которые могут быть получены путем самосборки диациетиленовых мономеров с последующей 1,4-фотополимеризацией диациетиленов при УФ облучении. Полученная синяя форма полидиациетиленов способна претерпевать хроматический переход в красную форму при химическом, термическом и механическом воздействии [1]. Сенсоры на основе конъюгированных полимеров с макроциклами, обладающими несколькими центрами связывания, способны многократно усиливать сигнал в ответ на внешние раздражители. Так, селективная модификация (тия)каликс[4]аренов [2] рецепторными и диациетиленовыми группами позволяет создавать пространственно предорганизованные фотополимеризуемые амфифильные молекулы. Везикулы, созданные из амфифильных каликсаренов, можно легко фотополимеризовать для образования функциональных ПДА везикул.

В данной работе представлена новая синтетическая стратегия для широкой серии бифункциональных рецепторов на основе тиакаликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, содержащих один или два полимеризуемых диациетиленовых фрагмента с одной стороны макроцикла и рецепторные группы – с другой. Амфифильные тиакаликс[4]арены в составе с 10,12-пентакозадииновой кислотой были изучены на способность к самоорганизации в водном растворе, фотополимеризации, а также изучено влияние различных субстратов на ПДА систему.



1. Sun X., Chen T. et al., Chem. Soc. Rev., 2010, V.39, P.4244-4257.
2. Burilov V.A. et al., New J. Chem., 2018, V.42, P.2942-2951.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-13-01151.

Структура, оптические свойства и проводимость нанокomпозитов поли-*p*-ксилилен - Fe

Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Сахарутов Д.А.¹, Овешников Л.Н.^{1,3}, Завьялов С.А.¹,
Орехов А.С.¹, Зубавичус Я.В.¹, Аронзон Б.А.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ Курчатовский институт, Москва
2. Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва
3. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Гибридные нанокomпозиты, в частности, системы на основе полимерной матрицы с неорганическими наночастицами, представляются весьма перспективными для решения многих практических задач, связанных с использованием их электрических и магнитных свойств. Электрофизические свойства таких материалов могут быть чувствительны к составу окружающей атмосферы, внешним полям и механическим напряжениям.

Были изучены структура, оптические свойства и проводимость на переменном токе нанокomпозитов поли-пара-ксилилен – Fe.

Строение нанокomпозитов изучена методами просвечивающей электронной микроскопии, EXAFS и XANES. Структура образцов ППК-Fe представляет собой полимерную матрицу с равномерно-распределенными на расстоянии нескольких нанометров наночастицами железа в окисленном состоянии, близким к гётиту – FeO(OH).

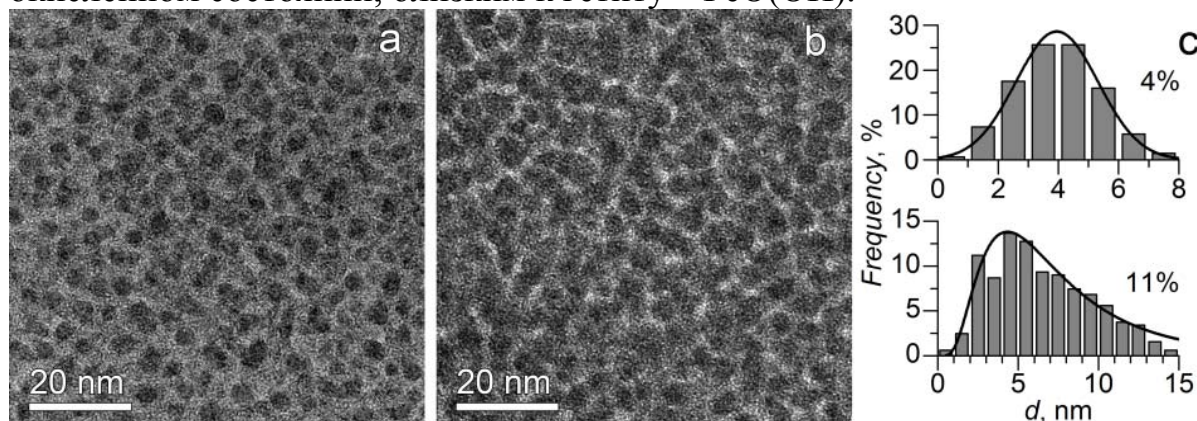


Рисунок 1. ПЭМ-изображение нанокomпозита с концентрацией Fe а) 4 vol% б) 11 vol% и в) гистограммы распределения частиц по размерам.

Установлено, что проводимость осуществляется по прыжковому механизму с длиной прыжка, соответствующей расстоянию между частицами.

Работа была выполнена при частичной поддержке Минобрнауки в рамках соглашения 14.577.21.0273 от 26.09.2017, уникальный идентификатор RFMEF157717X0273 и гранта РФФИ № 18-33-00911.

Лиганды фосфитной природы с оксаламидной основой в асимметрическом металлокомплексном катализе

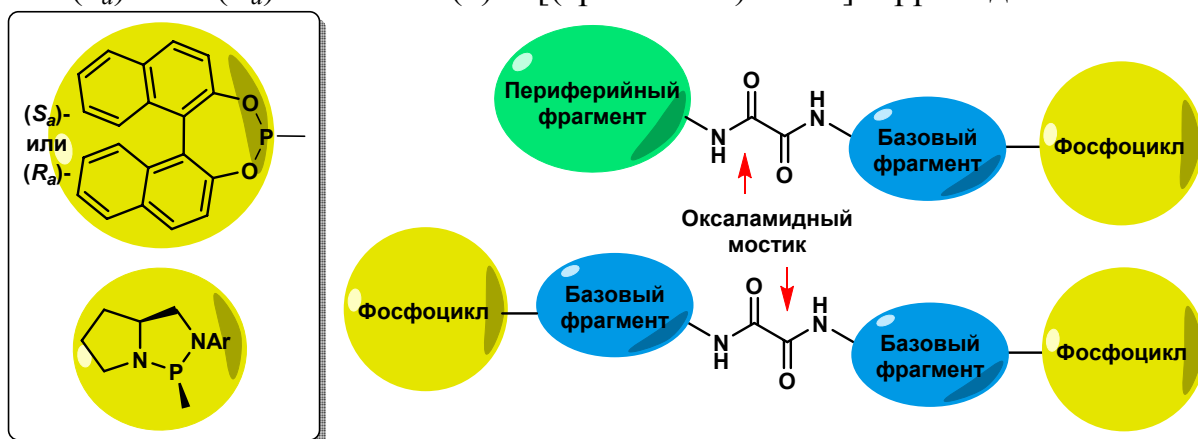
Гаврилов К.Н.¹, Гаврилов В.К.¹, Чучелкин И.В.¹, Гулюкина Н.С.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Асимметрические индукторы фосфитной природы являются эффективным классом хиральных фосфорсодержащих лигандов. Они достаточно удобно и с высокими выходами получают путем простых реакций конденсации с участием распространенных энантиочистых предшественников без их предварительной модификации. Кроме того, соединения фосфитного типа характеризуются устойчивостью к окислению, выраженной π -акцепторной способностью, хорошей растворимостью образуемых ими металлокомплексов в широком спектре сред для проведения каталитических реакций и невысокой стоимостью.

Рассмотрены методы получения и свойства представителей двух групп хиральных лигандов фосфитного типа: 1) *P*-моно и *P,N*-бидентатных, располагающих базовыми и периферийными фрагментами, 2) *P,P*-бидентатных с двумя базовыми фрагментами. Лиганды обеих групп имеют в своей структуре оксаламидный мостик, а также фосфорные центры на основе (*S_a*)- или (*R_a*)- BINOL и (*S*)-2-[(ариламино)метил]пирролидинов.



Рассмотрено применение этих хиральных индукторов в асимметрических Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения и десимметризации, а также в Rh-катализируемых реакциях гидрирования прохиральных ненасыщенных субстратов. Такие превращения широко используются для оценки эффективности новых хиральных лигандов, а также для получения практически значимых энантиоизбыточных органических и элементоорганических соединений, в том числе обладающих выраженной биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ), а также РФФИ (проекты № 14-03-00396-а и № [17-33-50034](#) «мол-нр»).

Фотолюминесценция диарилэтиленов: конформационная изомерия и выполнимость соотношения Кеннарда

А.В. Гадомская
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Для большинства известных люминофоров при обычных условиях спектр люминесценции и ее квантовый выход не зависят от длины волны возбуждения. Однако существуют такие люминофоры, для которых основные законы люминесценции не выполняются. Например, такими люминофорами являются диарилэтилены [1]. Невыполнимостью основных законов люминесценции является то, что в растворе диарилэтилены существуют в виде нескольких конформеров с несколько отличающимися люминесцентными свойствами и эти конформеры в электронно-возбужденном состоянии обладают достаточной стабильностью для того, чтобы за время существования этого возбужденного состояния переходами между ними можно было пренебречь.

Для таких случаев существует более общее выражение для люминесцентных свойств произвольного люминофора. Впервые это соотношение вывел Кеннард в 1926 году [2]. В работе [3] соотношение Кеннарда было доказано в более общем виде и проверено экспериментально на примере коллоидных квантовых точек фосфида индия с оболочкой сульфида цинка.

Данная работа посвящена экспериментальной проверке термодинамического соотношения Кеннарда для фотолюминесцентных свойств диарилэтиленов, для которых спектр люминесценции зависит от длины волны, а обычные законы люминесценции, соответственно, не выполняются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01426).

Литература:

1. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // ЖНиПФ. 2003. Т. 48. № 6. С. 28.
2. Kennard E.H. // Phys. Rev. 1926. V. 28. P. 672.
3. Tovstun S.A., Razumov V.F., Spirin M.G., Martyanova E.G., Brichkin S.B. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 436.

Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности нанесенных наночастиц золота

*Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва*

Золото является ярчайшим примером материала инертного в массивной форме и обладающего высокой активностью в наноразмерном виде. Причинами такого повышения активности при переходе к наноразмерам могут выступать различные факторы, включающие размерное квантование, зарядение наночастиц за счет взаимодействия с носителем, увеличение удельной доли низкокоординированных атомов золота при уменьшении размера частиц и другие. На сегодняшний момент вопрос о причине активности золотых наночастиц является дискуссионным.

Экспериментально хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц была обнаружена сравнительно недавно [1,2,3]. В нашей работе [2], было показано, что экспозиция 2000 Л наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ) в водороде приводит к появлению на поверхности наночастиц золота слоя хемосорбированного водорода, что детектируется по снижению локальной проводимости наночастиц. Также в нашей работе [4] установлено, что хемосорбция кислорода на поверхности наночастиц золота становится возможной только после предварительной экспозиции образца в водороде

Целью настоящей работы было установить локальные особенности протекания процессов адсорбции водорода и кислорода при малых выдержках и проследить динамику заполнения поверхности наночастиц золота хемосорбированными газами по мере увеличения экспозиции.

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что заполнение поверхности наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ хемосорбированным водородом начинается с интерфейса графит-золото, причем уже при сравнительно малых экспозициях в водороде (200 Л) наблюдается область на поверхности наночастиц у границы графит-золото, практически заполненная хемосорбированным водородом. С увеличением времени выдержки ширина этой области растет и при экспозиции ~ 2000 Л наночастицы полностью покрываются слоем хемосорбированного водорода.

Адсорбция и взаимодействие кислорода с адсорбированным водородом на поверхности наночастиц золота приводит к десорбции продуктов взаимодействия из центральной части наночастиц и образованию области, покрытой адсорбированными ОН- группами вблизи границы графит-золото, причем увеличение экспозиции в кислороде свыше 400 Л размеры этих областей практически не меняются. Такое

различие локальных свойства различных областей наночастиц обусловлено, по-видимому, разной энергией связи водорода с золотом в центральной и периферийной областях наночастиц. Это предположение опирается, в том числе на данные, полученные квантово-химическими расчетами в приближении функционала электронной плотности [5]

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00060)

1. Maela Manzoli, Anna Chiorino, Floriana Vindigni, Flora Vocuzzi, *Catalysis Today* 181 (2012) 62– 67
2. А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, *Российские нанотехнологии*, т.8, №1-2 2013, стр. 39-45
3. I.P. Silverwood, S.M. Rogers, S.K. Callear, S.F. Parker and C.R. A. Catlow, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 533
4. А.К. Гатин, М.В. Гришин, С.А. Гуревич, Н.В. Дохликова А.А. Кирсанкин, В.М. Кожевин, Н.Н. Колченко, Т.Н. Ростовщикова, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, Д.А. Явсин, *Изв. АН., Сер. химич.* 2014, №8, с. 1696–1702
5. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р., «Начальные стадии адсорбции дейтерия на золотых наночастицах», *Кинетика и катализ*, 2018 (принято в печать)

Решение задач термохимии и термодинамики детонации и горения энергетических материалов с применением программы *Explo5 V6.04*

Голубев В.К.¹, Кюнзел М.²

1. Университет Людвиг-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен
2. Научно-исследовательский комплекс ОЗМ, Ближновице

В работе приведены результаты большого числа расчетов задач термохимии и термодинамики детонации и горения энергетических материалов с применением последней версии V6.04 термохимической программы *Explo5* [1]. Рассмотрен широкий круг энергетических материалов, таких как мощные взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Основное внимание уделено материалам на основе октогена, для которых проводится более полное и детальное рассмотрение. Для расчетов детонации используются две модели: модель идеальной детонации Зельдовича-Неймана-Деринга и простая приближенная модель неидеальной детонации Вуда-Кирквуда. На основании полученной энтропии расширения продуктов детонации определяются коэффициенты их уравнения состояния в форме Джонса-Уилкинса-Ли. Расчеты горения проводятся в адиабатическом приближении для условий постоянного давления и постоянного объема. В результате выполненных расчетов получены все параметры протекания рассмотренных процессов, определены составы и термодинамические характеристики продуктов детонации и горения на всех их стадиях. Для ряда более исследованных материалов проведено сопоставление полученных расчетных результатов с известными экспериментальными данными. Для более новых и менее изученных материалов полученные расчетные результаты являются достаточно корректными прогнозными оценками. Для обоих случаев проводятся также расчеты по влиянию на получаемые свойства ряда дополнительных параметров, таких как пористость и изменение состава за счет изменения концентрации компонентов или введения новых. В случае рассмотрения неидеальной детонации рассматриваемым параметром является также диаметр детонирующего заряда. Таким образом, в работе представлен большой объем полученных расчетных результатов по детонации и горению энергетических материалов, их сопоставление с известными экспериментальными данными и расчетными результатами, полученными с использованием других термохимических программ, а также совместный анализ всех полученных и приведенных результатов. В работе, кроме того, приводится краткое описание структуры и возможностей используемой программы и задействованных в ней методов расчета. Можно также указать, что программа снабжена большой и многократно апробированной базой данных для параметров реагентов и продуктов реакций, а также используемых уравнений состояния.

1. Explo5 Software. OZM Research. Blňnovice, Czech Republic.
<http://www.ozm.cz/en/explo-5-software/>.

О стадийности формирования фаз при синтезе оксинитридной керамики методами СВС – металлургии.

Горшков В.А., Силяков С.Л., Юхвид В.И., Сачкова Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, г. Черноголовка

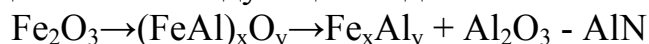
Метод СВС – металлургии основан на горении систем термитного типа. Как правило, температуры горения таких смесей превышают температуры конечных продуктов, состоящих из «металлической» и оксидной фаз. Из-за различных удельных весов под действием гравитации происходит их сепарация. При этом процесс проводят в условиях избыточного давления инертного газа, а исходные образцы помещают в замкнутых сосудах (СВС - реакторах).

Этим способом можно получать широкий класс литых тугоплавких материалов, в том числе, оксидной и оксинитридной керамики [1, 2].

В работе изучен механизм стадийности формирования фаз на примере горения смесей термитного типа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al} + \alpha\text{AlN}$) в среде азота с использованием оригинальной методики остановки фронта горения. В экспериментах кварцевые стаканчики ($d = 14\text{-}20\text{мм}$, $h = 50\text{мм}$) с исходной смесью помещали в массивный металлический блок ($D = 80\text{мм}$, $H = 90\text{мм}$) и варьировали их масштабные характеристики, а также состав исходной смеси. В результате сильного теплоотвода из зоны горения в массивный металлический блок была осуществлена остановка фронта горения при следующих критических параметрах: соотношение реагентов - $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al} = 0,5 : 0,5 + 30\%\text{AlN}$ и диаметре кварцевого стаканчика $d_{\text{кр.}} = 14\text{мм}$. Локальный микроструктурный анализ полученной «реакционной ячейки» показал, что по длине образца просматривается эволюция микроструктуры, фазового и химического состава промежуточных и конечных продуктов синтеза.

Полученная эволюция позволяет подтвердить возможность иллюстрировать микроструктуру шлифа и скола образца как температурно-временную развертку процесса синтеза. Исследование микроструктуры образца и его элементного состава позволило также выявить определяющую роль стадийности процесса восстановления оксида железа (III) в ходе экзотермической реакции в режиме горения.

Для исследуемой системы схему химического превращения в волне горения можно представить в следующем виде:



Изначально для системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$, после плавления и частичного слияния частиц алюминия при восстановлении оксида железа вокруг них формируется область насыщенная алюминием. За счет капиллярного

растекания и проникновения восстановителя к оксиду железа с частичным образованием в ходе реакции оксида алюминия формируется эвтектический раствор частиц герценита $(\text{FeAl})_x\text{O}_y$ переменного состава. Последующее восстановление алюминием железа в герцените приводит к формированию Fe_xAl_y и раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$.

1. В.А.Горшков, П.А. Милосердов, В.И. Юхвид. Автовольной синтез литой оксидной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$. Перспективные материалы, №6, 2016, с. 43-48.

2. Горшков В. А., Григорьев Е. Г., Милосердов П. А., Юхвид В. И., Сачкова Н. В., Рубинковский Н. А., Жолнин А. Г. Компактная керамика на основе оксинитрида алюминия, полученного методом СВС - металлургии. Стекло и керамика, №6, 2017, с. 10-15.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №16-08-00499.

Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полилактида и фосфатов кальция для ортопедии

Демина В.А.^{1,2}, Седуш Н.Г.^{1,2}, Бузин А.И.^{1,2}, Крашенинников С.В.¹,
Чвалун С.Н.^{1,2}

1 - НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

2 - ИСПМ РАН, г. Москва

В различных областях медицины и фармацевтики требуются материалы с определенными химическими, биологическими и механическими свойствами. Полимеры и сополимеры на основе лактида – биосовместимые и биоразлагаемые материалы, свойства и скорость резорбции которых можно регулировать изменяя их молекулярную структуру. Крепежные изделия на основе этих материалов уже ограниченно применяются в травматологии, например при переломах кистей и стоп. Однако для расширения областей использования биоразлагаемых материалов в травматологии и ортопедии необходимо повысить их физико-механические характеристики. Одним из наиболее перспективных подходов является введение биоактивных фосфатов кальция. Целью данной работы является исследование влияния кальцийфосфатных наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов на основе полилактида и их комплексное исследование различными методами.

В работе изучено влияние введения наполнителя на теплофизические свойства, надмолекулярную структуру и физико-механические характеристики композиционного материала. Исследована биосовместимость и деградация полученных материалов *in vivo*. Так, наполнение гидроксиапатитом ускоряет кристаллизацию сильнее, чем наполнение трикальций фосфатом, при этом достигается более высокая степень кристалличности. Модуль при изгибе полностью аморфного ненаполненного полилактида равен $3,8 \pm 0,1$ ГПа, при степени кристалличности 12% - $4,3 \pm 0,4$ ГПа. Модуль полученного композита при этой же степени кристалличности и степени наполнения гидроксиапатитом 1,5 вес.% увеличивается до $5,3 \pm 0,1$ ГПа за счет введения жесткого наполнителя. Исследование биосовместимости и безопасности опытных образцов винтов на основе композиционных материалов *in vivo* показало, что все изготовленные изделия биосовместимы. Методами компьютерной томографии и микрофотографии продемонстрировано влияние молекулярной структуры материалов и степени наполнения на скорость деградации и остеоинтеграцию разработанных имплантатов.

Исследование выполнено при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-6162.2018.3.

DFT-моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота и графита

*Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва*

Интерфейс в системе нанесенной наночастицы и подложки может играть большую роль в адсорбционных процессах за счет неоднородного электронного строения, возникающего при трансформации атомной структуры наночастицы и контактной разности химических потенциалов наночастицы и подложки.

С целью исследования влияния интерфейса на взаимодействие газофазного реагента с наночастицей, нанесенной на подложку, было проведено квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на интерфейсе наночастицы золота, нанесенной на край графитовой плоскости (суперкластер $\text{Au}_{13}\text{C}_{138}\text{H}_1$) с помощью программных пакетов OpenMX3.8 и QuantumEspresso5.4. Выбор данной системы обусловлен проведенным с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) экспериментом по адсорбции водорода на наночастицах золота, нанесенных на подложку высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [1]. В результате данного эксперимента установлено, что водород стабильно хемосорбируется на поверхности золотых наночастиц, что приводит к переходу металл-полупроводник типа проводимости последних. При этом массивное золото, как известно, химически инертный материал.

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования наносистемы суперкластера $\text{Au}_{13}\text{C}_{138}\text{H}_1$ было установлено, что наибольшее изменение плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми претерпевает в случае адсорбции на интерфейсе, которым соответствуют и максимальные значения энергии адсорбции атома водорода. Различие в энергии адсорбции на интерфейсе и на кластере невелико, из чего можно сделать вывод о том, что миграция атомов водорода связана с переходами через значительный активационный барьер. Наибольшее влияние на энергию связи атомов водорода с кластером золота оказывает подвижность ближайших атомов золота.

Как видно, результаты компьютерного моделирования качественно согласуются с данными экспериментальных исследований.

Список литературы:

Гришин М. В. и др. // Кинетика и Катализ. - 2015. - Т. 56. - N. 4. - С. 539-546.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 18-33-00020, 17-03-00275, 16-29-05119, 16-03-00046.

Кинетическая модель взрывного газообразования в мелкодисперсной конденсированной системе

В.А. Дубовицкий, В.В. Барелко, З.С. Андрианова, Л.Н. Гак
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

В природе и технике существуют явления, когда быстрые взрывоподобные изменения параметров происходят в химически нейтральных системах, обменивающихся энергией с окружающей средой. Примерами являются взрывы автоклавов, метеоритов при движении в плотных слоях атмосферы, при фреатических извержениях вулканов, электровзрыв проводника. Причины таких явлений давно дискутируются, но не обрели устоявшейся теоретической схемы. Предложенные в литературе подходы к объяснению взрывных явлений в инертных системах исходят из целостности исследуемого объекта. Так, при газодинамическом моделировании [1] болида рассматривается тело, к которому применимы постулаты механики сплошных сред. При этом нельзя объяснить наблюдаемый практически мгновенный объёмный взрыв и исчезновение метеоритов в плотных слоях атмосферы. В рамках концепции «фазового взрыва» [2] исходят из представлений о термодинамическом равновесии изолированной жидкофазной системы в изотермических условиях. Ограничением применимости здесь является отсутствие подвода энергии, изменений во времени компонент и температуры.

Перспективным не изученным в литературе путей объяснения является рассмотрение неизотермической кинетики процессов испарения и газообразования для мелкодисперсного вещества в конденсированном состоянии в условиях подвода внешнего потока энергии. Этот подход существенно отличается от перечисленных концепций. Основной идеей является гипотеза о разделении стадии разрушения целостного объекта в конденсированном состоянии, и следующей стадии – когда в сформировавшейся гомогенной мелкодисперсной системе по законам кинетики происходят реакции химических превращений, паро- и газообразования. В работе дана общая кинетическая модель такого типа для многокомпонентной мелкодисперсной системы. Процесс диспергирования предполагается завершившимся к начальному моменту времени. Расчёты показали, что модель качественно верно воспроизводит наблюдавшуюся серию взрывов при падении Челябинского метеорита (15.02.2013) и электровзрыв металлических проводников.

[1] *Стулов В.П., Мурский В.Н., Вислый А.И.* Аэродинамика болидов. М.: Физматлит, 1995

[2] *Pablo G. Debenedetti*, Metastable Liquids. Concepts and principles. Princeton University press – Princeton, New Jersey, 1996

Excited State Dynamics of Cyclic Heteroatomic Molecules

Dyakov Y.A.^{1,2}, Trakhtenberg L.I.^{2,3}, Golubkov M.G.³, Toliautas S.⁴, Valkunas L.^{4,5}

1. Genomics Research Center, Academia Sinica, 128 Academia Road, Sect. 2, Taipei 115 Taiwan
2. Karpov Institute of Physical Chemistry, 3, Per. Obukha, Moscow, 105064, Russia
3. Semenov Institute of Chemical Physics of RAS, 4, Kosygin Street, Moscow 119991, Russia
4. Institute of Chemical Physics, Faculty of Physics, Vilnius University, Sauletekio 9-III, 10222 Vilnius, Lithuania
5. Department of Molecular Compound Physics, Center for Physical Sciences and Technology, Sauletekio 3, 10257 Vilnius, Lithuania

Photodissociation reactions of various types of cyclic heteroatomic molecules both in excited and in the ground electronic states has been studied theoretically on the base of the analysis of the excited-state potential energy surfaces (PES). For that, *ab initio* CASSCF/6-31++G(d,p) calculations of low-lying excited states have been performed. As the objects of research, pyridine, pyrimidine, triazine, phenol, salicylic acid, various hydroxyacetophenones, indole and their substitutes, hydroxybenzoic acids, tryptamine, tryptophan, as far as cyclopentanone, pyrrolidine, and their derivatives were investigated. If it was possible, the theoretical calculations have been compared with experimental data obtained by various techniques. In general, *ab initio* calculations of the excited-state PES reveal that excitation initially occurs into the optically “bright” binding A' states, which typically has low-lying conical intersections with an optically “dark” repulsive A'' state. Further reactions depend on the exact mutual structure of electronic states PES and lead either to dissociation in some of excited states, or relaxation into the ground electronic state followed by classical decomposition due to extent of internal heat energy of the molecule.

Various types of low-lying conical intersections between electronic states were discussed.

This work was supported by the Russian State assignment № 0082-2018-0003 (registration number AAAA-A18-118012390045-2), and the Ministry of Science and Technology of Taiwan (MOST 102-2113-M-001-002-MY5 and NHRI-Ex107-10603EI).

Металлополимерные композиции. Получение и свойства.

Чернявский Г.Г., Кулаченков С.А., Емельянов Г.А., Меньшиков И.Н., Родин В.М.
ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург

Смеси высокодисперсных металлов в жидких и вулканизованных полимерных средах являются перспективными материалами в ряде современных технологий. Среди актуальных вопросов получения таких дисперсий – достижение равномерного распределения наполнителя и стабильности композиции в течение времени в различных условиях.

Нами исследованы способы стабилизации высокоактивных порошков металлов и разработаны технологии создания композитных систем на их основе. Предложены фторсодержащие ди- и полисульфиды как реагенты, способствующие инкапсулированию частиц порошков металлов с образованием стабильной частицы типа ядро-оболочка. Изучены способы получения различных дисульфидов, а также стабилизированных порошков металлов. Обнаружено, что как порошки, так и вулканизированные полимерные композиты проявляют повышенную стойкость при повышенной температуре и при воздействии агрессивных внешних факторов.

Обсуждается перспективность применения новых дисперсных систем в качестве компонентов высокоэффективных магнито-реологических жидкостей, термоагрессивостойких покрытий и элементов конструкций, работающих в магнитном поле, а также других интересных технических решений.

Получение атомов титана и вольфрама и их оксидов в молекулярном пучке

Ершов К.С.^{1,2}, Кочубей С.А.³, Бакланов А.В.^{1,2}

1. НГУ, г. Новосибирск
2. ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск
3. ИФП СО РАН, г. Новосибирск

Возможность генерации полупроводниковых материалов (диоксид титана, триоксид вольфрама и т.д.) в молекулярном пучке представляет большой интерес. Реализация этого позволит исследовать элементарные фотопроцессы, связанные с применением этих материалов в водородной энергетике и в фотокатализе, с использованием высокоэффективных методов исследования.

В данной работе оксиды титана и вольфрама генерировались в молекулярном пучке с помощью двух методов: из летучих соединений гексакарбонила вольфрама и изопророксида титана и абляцией титановой и вольфрамовой фольги.

В работе представлены результаты изучения фотохимических процессов, протекающих при УФ фотовозбуждении летучих соединений $W(CO)_6$ и $Ti(OC_3H_7)_4$ и их комплексов с кислородом, а также результаты двухлазерных экспериментов (метод абляции и метод фотодиссоциации летучих веществ в сочетании с фотоионизацией продуктов), полученные с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Для фотовозбуждения комплексов и фотоионизации образующихся фотофрагментов использовались гармоники твердотельного Nd:YAG лазера.

Кроме того, предпринята попытка генерации в разряде пероксида титана TiO_4 – нового стабильного вещества, которое представляет интерес для фотокатализа, и должно получаться из комплекса TiO_2-O_2 . Полученные вещества характеризовались с помощью рентгенофлюорисцентного анализа, комбинационного рассеяния, ЭПР и гравиметрии.

Анализ гибели клеток рака яичников у крыс линии Wistar после химиотерапии методами цифровой голографической микроскопии

*Жихорева А.А.^{1,2}, Белашов А.В.¹, Беспалов В.Г.^{2,3}, Васютинский О.С.¹,
Жилинская Н.Т.³, Романов В.А.^{2,3}, Семенов А.Л.³, Семенова И.В.¹*

1. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. Университет ИТМО, Санкт-Петербург
3. НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова, Санкт-Петербург

Исследование онкологических заболеваний является приоритетным направлением развития различных отраслей науки. Изучение внутриклеточных процессов, происходящих в раковых клетках, помогают создавать более эффективные методы терапии. Анализ различных методов лечения, как правило, основывается на реакции на стандартные тесты с маркерами для определения гибели клеток и динамики изменения их морфологических характеристик. Одним из современных методов их определения является цифровая голографическая микроскопия, которая также позволяет оценить изменения оптических и физиологических параметров клеток.

Анализ регистрируемых голограмм позволяет определить изменение объема клеток, площади проекции и мембраны, а также оптическую толщину клетки. Как нами было показано ранее, изменение фазового запаздывания зависит от типа клеточной гибели, что позволяет всесторонне оценить эффективность различных методов лечения. Дополнительная информация о клетках также была получена с помощью томографической микроскопии.

В наших исследованиях у половозрелых самок лабораторных крыс линии Wistar моделировалась IV стадия рака яичника. Материалом для цитологического исследования служили мазки асцитической жидкости лабораторных крыс, подвергшихся лечению двумя препаратами: диоксадэт и цисплатин. В качестве контрольного образца был проведен забор асцитической жидкости у крысы, не подвергавшейся лечению и находившейся в тех же условиях жизнеобеспечения.

В результате проведения работы были зарегистрированы интегральные фазовые распределения и трехмерные изображения клеточных структур контрольных клеток и клеток, подвергшихся терапии. Получены и проанализированы статистические распределения среднего фазового набега, площади мембраны, площади проекции и объема всех трех цитологических образцов. В результате было показано наличие статистически значимых различий в некоторых морфологических и оптических характеристиках клеток, что свидетельствует о различной эффективности исследованных препаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00364.

Изучение механизмов деоксигенации сложных эфиров на Pt-Sn катализаторах методом функционала плотности

Завелев Д.Е.¹, Цодиков М.В.¹, Жидомиров Г.М.^{2,3}

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИК СО РАН, Новосибирск
3. НИУ ВШЭ, физический факультет, Москва

В технологии гриндизеля перспективны катализаторы, позволяющие с исчерпывающей конверсией и высокой селективностью переработать триглицериды жирных кислот в линейные алканы без потери углеродной массы. К таким относится Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор, приготовленный из оригинального гетерометаллического комплекса-предшественника со связями Pt-Sn, Sn:Pt=5:1 (мол.). На поверхности катализатора после восстановительной активации в среде H₂ присутствуют наноразмерные частицы интерметаллических соединений PtSn_x и металлической Pt размером 3-5 нм, а также высокодисперсные (<1 нм) частицы SnO, SnO₂.

Теоретический анализ возможных механизмов реакций сложных эфиров (модельное соединение – этилацетат) на модельных кластерах Pt_xSn_y проведен методом DFT (PBE/SBK), программа ПРИРОДА 17.

Изучен ряд возможных молекулярных механизмов: гидрирование C=O-связи по атому С с последующим образованием альдегида и спирта напрямую или через промежуточное образование полуацетала; гидрирование C=O-связи по атому С с последующим разрывом связи С-О; синхронный разрыв связи С-О с переносом водорода на С= с образованием альдегида и спирта; разрыв связи С-О с последующим образованием олефина (или алкана) и кислоты. Также изучены механизмы без участия водорода: пиролиз сложного эфира, дегидрирование по каждому из углеродных атомов с последующим разрывом одной из связей С-О; дегидрирование с одновременным разрывом связи С-О с образованием олефина; разрыв связи С-О с последующим декарбонилированием; разрыв связи С-С в кислотном остатке.

Расчеты показывают, что на кластерах интерметаллидов, не имеющих контактов Pt-Pt, наиболее вероятной реакцией является гидрирование C=O-связи по атому С с последующим образованием альдегида и спирта, при этом лимитирующей является первая стадия. На кластере металлической Pt, как и на кластерах интерметаллидов с контактами Pt-Pt наиболее вероятны такие варианты первой стадии, как разрыв связи С-С или связи С-О без участия водорода.

Вероятно, гидрирование альдегида в спирт, а также олефина в алкан может протекать на тех же активных центрах интерметаллидов (что подтверждается расчетами), а дегидратация спирта - на брэнстедовских активных центрах подложки (активационные барьеры дегидратации спирта на рассматриваемых кластерах слишком велики).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Методика расчетов поверхностного натяжения в системе пар – жидкость

Зайцева Е.С.¹, Гвоздева Е.Е.¹, Рабинович А.Б.¹, Товбин Ю.К.^{1,2}

¹ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Разработана методика расчета поверхностного натяжения на базе модифицированной модели решеточного газа (ММРГ) системы пар – жидкость в строгом соответствии с термодинамическим определением, данным 140 лет назад Гиббсом для любой кривизны границы. ММРГ обеспечивает расчет распределений молекул в слоевой модели переходной области границы раздела фаз с учетом мягкости решеточной структуры и смещений центра масс молекул внутри ячейки.

Состояние сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга – Ли, а на свойства переходной области равновесной капли любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического и механического равновесий.

Проведено сравнение нового метода расчета поверхностного натяжения с существующими методами расчета для метастабильных капель. Дан сравнительный анализ свойств компонент тензора давления внутри переходной области системы пар – жидкость в метастабильных и равновесных каплях. Расчет производной $\partial\sigma/\partial R$, используемой в учете вклада устойчивых поверхностных волн Релея, указывает на ее монотонное (немонотонное) поведение для равновесных (метастабильных) капель. Проанализировано влияние величины смещения центра масс молекул на средние размеры ячеек, в которых находится молекула.

Проведено тестирование методики расчета поверхностного натяжения пар – жидкость в широком диапазоне температур по экспериментальным данным. Она может быть использована для прогноза поверхностного натяжения капель во всем диапазоне их размеров. Получены уточнения области размеров формирования новой фазы (для малых радиусов) как функции температуры.

Различие в размерных зависимостях поверхностного натяжения $\sigma(R)$ для равновесных и метастабильных капель радиуса R в окрестности линии $\sigma/\sigma_{\text{bulk}} = 1$, где σ_{bulk} отвечает величине объемного значения поверхностного натяжения, позволило сформулировать критерий на степень точности и надежности других методов моделирования: метод функционала плотности и стохастических методов Монте-Карло и молекулярной динамики (для всего промежуточного диапазона радиусов), для которых превышение указанной линии превосходит точность расчета $\sigma(R)$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

Развитие ключевых экспериментальных подходов для исследования фронта ударной волны в газах.

Зиборов В.С., Галиуллин Р.А., Ефремов В.П., Шумова В.В., Фортвов В.Е.
ОИВТ РАН, Москва

Структура фронта ударной волны изучалась для благородного газа с малой добавкой тяжёлых молекул. Сверхравновесное излучение и ионизация во фронте ударной волны, распространяющейся в инертном газе с малой примесью тяжёлых молекул, было обнаружено в работе [1]. Структура фронта ударной волны и его радиационные свойства исследованы в аналогичных режимах, однако тяжёлые многоатомные молекулы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ были заменены атомами Хе. Применены модифицированный лазерный шлирен метод и квази-трёхмерный многоканальный эмиссионный метод. Получена зависимость ширины фронта от режимов ударных волн. Найдены режимы, в которых наблюдается очаговое излучение атомарных линий во фронте ударных волн. Работа поддержана Программой Президиума РАН.

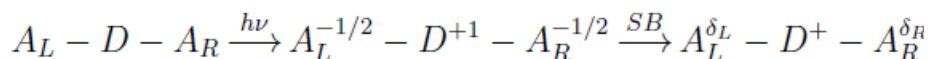
1, Ziborov V.S., Efremov V.P., Fortov V.E. 2007 JETP Letters, 86m No. 3, 184 – 188

Проявление флуктуаций среды в нарушении симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах

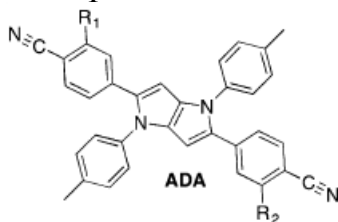
Иванов А.И.

Волгоградский государственный университет. г. Волгоград

Представлена модель, описывающая эффекты флуктуаций среды в нарушении симметрии в возбужденных симметричных молекулах вида: A_L -D- A_R , где D – донор электронов, A_L и A_R – идентичные акцепторы. Модель является обобщением предложенной ранее двухуровневой модели [1]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в результате нарушения симметрии



формируется состояния молекулы с неравными зарядами на акцепторах ($\delta_L \neq \delta_R$). Время формирования хорошо коррелирует с временами релаксации поляризации растворителей [2]. Нарушение симметрии наиболее ярко проявляется в расщеплении ИК полос характеристических внутримолекулярных колебаний ($-C\equiv N$ группы), локализованных на разных акцепторах [2] в молекулах типа представленной на рисунке.



Показано, что нарушение симметрии, индуцируемое флуктуациями среды, протекает безбарьерно. Следствием этого является совпадение времен релаксации растворителя и формирования асимметричного состояния молекулы из предшествующего антисимметричного состояния. Флуктуации среды приводят к флуктуациям степени асимметрии молекулы, что проявляется в дополнительном уширении ИК полос и позволяет провести сравнение предсказаний теории с экспериментальными данными.

Выполнен фитинг зависимости ширины ИК полос $-C\equiv N$ групп, обусловленный флуктуациями степени асимметрии молекулы, от полярности растворителя. Предсказанной моделью рост ширины ИК полос с увеличением полярности растворителя согласуется с экспериментальными данными [2].

Литература

1. A.I. Ivanov, B. Dereka, E. Vauthey. *J. Chem. Phys.* 2017, **146**, 164306.
2. B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, E. Vauthey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55**, 15624.

Работа поддержана грантом РФФ № 16-13-10122

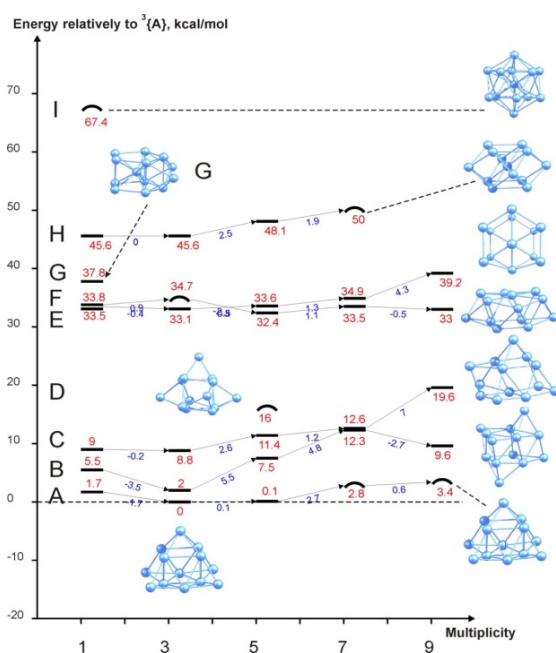
Структура и свойства нейтральных, заряженных и функционализированных кластеров платины и родия

Игнатов С.К.¹, Кожевин В.М.², Разуваев А.Г.¹

1. ННГУ, г. Нижний Новгород

2. ФТИ РАН, г. Санкт-Петербург

Кластеры и наночастицы металлов рассматриваются как элементы для создания перспективных устройств молекулярной электроники и спинтроники, а также как основа для каталитически-активных материалов нового поколения с повышенной эффективностью и селективностью. Для этих целей особое значение приобретает вопрос о направленном изменении их физических свойств и реакционной способности с помощью электрического поля и лигандных покрытий поверхности. Для оценки этого влияния в настоящей работе рассматривается изменения структурных и энергетических характеристик кластеров платины и родия, а также лигандных слоев на их поверхностях, возникающих под влияние изменений спинового состояния, заряда и донорной способности лигандов. Для оценки этих характеристик проведены расчеты DFT (BPW91/LANL2DZ и PBE0/LANL08) структуры и энергий кластеров M_n ($M = Pt, Rh; n=3-150$) в зависимости от нуклеарности, заряда, спиновой мультиплетности, а также наличия поверхностного лиганда. Для низколежащих локальных минимумов построены корреляционные диаграммы, характеризующие их структурные перестройки. Влияние мультиплетности на энергию и структуру кластера Pt_{13} показано на рисунке. Для кластеров большего размера изучение проводилось на основе эмпирических потенциалов и силового поля ReaxFF, параметры которых



калиброваны по результатам DFT, структура кластеров изучена методами глобальной оптимизации и молекулярной динамики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-03-00912)

Использование численного моделирования для определения констант скорости ряда реакций борорганических соединений.

Г.А. Капралова, А.М. Чайкин
ИХФ РАН, Москва

В работе был Г.А.Капраловой и А.М.Чайкина «Новый способ газофазного окисления углеводородов в спирты» (Химическая Физика, 2018, в печати) предложен способ получения спиртов в радикально-цепной реакции алкоксилирования трихлорида бора, идущей при умеренных температурах 150 -180°С и давлении реагентов меньше одной атмосферы. Из продуктов алкоксилирования посредством гидролиза были выделены метиловый и этиловый спирты в количестве не менее 60% от прореагировавшего метана и этана соответственно. Поэтому предлагаемый способ может быть использован для эффективной переработки природных и попутных газов в легко транспортируемые жидкости непосредственно на месте их добычи.

Стадии с участием борорганических соединений, входящие в предложенную нами схему окисления метана, хорошо известны (например, В. Джеральд. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966). Однако данных по значениям констант скорости большинства этих стадий в литературе нет: из 35 реакций были известны константы лишь четырех. Численное моделирование, проведенное на основе предложенной схемы реакции, показало близкое согласие между наблюдаемым экспериментально составом продуктов и рассчитанным, что свидетельствует в пользу близости участвовавших в расчетах констант к реальным.

Теория Аррениуса и закон Рауля – что общего?

Карелин А.И.¹, Тарасенко В.А.²

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФИНЭПХФ РАН, Черноголовка

Водные растворы сильных электролитов (кислот, солей и оснований), как известно, не подчиняются закону Рауля ($P_i/P_i^e = X_i$, где X_i – аналитическая мольная доля растворителя). Кроме того, они не подчиняются теории разбавленных растворов Вант – Гоффа, согласно которой свойства должны изменяться пропорционально числу растворенных частиц. Указанное обстоятельство послужило отправной точкой для создания Аррениусом в 1887г теории электролитической диссоциации. Сущность этой теории состоит в том, что молекулы электролитов обладают способностью к распаду на ионы в водном растворе. Современные физические методы исследований свидетельствуют о связывании молекул растворителя ионами, что, очевидно, является причиной наблюдающихся больших отрицательных отклонений растворов от закона Рауля. Показано, что закон Рауля в виде $P_i/P_i^e = \gamma_i x_i$, где x_i – мольная доля свободной воды, а γ_i – коэффициент активности свободной воды, величина которого незначительно отличается от единицы, фактически может быть использован для определения равновесного состава раствора сильного электролита в широкой области аналитических концентраций.

Электронная структура оксида и нитрида кремния переменного состава.

А.А. Карпушин¹, В.А. Гриценко^{1,2,3}

1.ИФП СО РАН г. Новосибирск

2.НГУ, г. Новосибирск

3.НГТУ, г. Новосибирск

Нестехиометрические аморфные диэлектрики оксид и нитрид кремния (SiO_xSiN_x) являются ключевыми диэлектриками в разработке флеш-памяти нового поколения. Важным для понимания механизма действия флеш-памяти является знание зависимости высоты барьеров для инжекции электронов и дырок на границе кремний – диэлектрик от состава диэлектрика. В свою очередь это требует знания электронной структуры диэлектриков переменного состава.

В докладе представлены результаты расчета электронной структуры диэлектриков переменного состава SiO_xSiN_x . Расчет проведен обобщенным методом сильной связи. Суть обобщения состоит в учете изменения области локализации валентных электронов изолированных атомов при встраивании их в диэлектрик и влияния этого изменения на матричные элементы Гамильтониана сильной связи. В качестве структурной модели использована модель Бете решеток.

Такой выбор обусловлен неприменимостью зонных методов к расчету электронной структуры аморфных материалов из-за отсутствия в них трансляционной симметрии. Квантовохимические кластерные расчеты также неприменимы для этих расчетов из-за квантового размерного эффекта.

Для верификации метода в докладе продемонстрированы результаты самосогласованного расчета электронной структуры стехиометрических Si_3N_4 , SiO_2 . Результаты расчета хорошо совпали с экспериментальными данными, что подтвердило применимость обобщенного метода сильной связи в расчетах электронной структуры аморфных диэлектриков.

В докладе особое внимание уделено SiO_x в связи с обнаруженным в нем эффектом резистивной памяти. Исследования, направленные на разработку быстродействующей флэш памяти нового поколения показали, что резистивная память может иметь быстродействие в одну наносекунду, т.е. в десять миллионов раз более высокое, чем коммерческая память на нитриде кремния (10 миллисекунд), доминирующая, в настоящее время на рынке. Кроме того, резистивная память выдерживает до 10^{12} циклов перепрограммирования, по сравнению с 10^4 циклов для памяти на нитриде кремния.

В докладе представлены впервые рассчитанные зависимости высот барьера на границе Si-SiO_x и на границе Si-SiN_x.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 17-02-01827, грантом РНФ № 18-49-08001, грантом MOST №107-2923-E-009-001-MY3, Тайвань.

Реакции циклоприсоединения при высоком давлении: влияние давления на скорость и равновесие

*Киселев В.Д.
К(П)ФУ, Казань*

Рассмотрены данные о влиянии высокого давления и температуры на скорость реакций $(4\pi + 2\pi)$ -, $(2\pi + 2\pi + 2\pi)$ -, $(2\pi + 2\sigma + 2\sigma)$ -, $(2\pi + 2\pi)$ - циклоприсоединение [1] и енового синтеза [2] в широком диапазоне растворителей. По данным барической кинетики определены и сопоставлены объемы активаций и реакций. Рассмотрены возможные причины влияния растворителя на эти параметры [3]. Предложены новые методы определения объемов активации [4] и прогнозирования эффекта ускорения в области высоких гидростатических давлений [5].

Обнаружен фазовый переход кристаллического малеинового ангидрида при давлении 3000 бар. Определены кривые сжимаемости 1-ой и 2-ой модификации в интервале 1-3000 и 3200-8000 бар, соответственно.

[1] V. D. Kiselev, J.G. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975), 4036; V. D. Kiselev et.al. *Tetrahedron*, 55 (1999), 1153; *J. Sol. Chem.*, 41 (2012), 525; *J. Phys. Org. Chem.*, 26 (2013), 47; *ibid.*, 31 (2018), doi: 10.1002/poc.3737; *Russian J. Org. Chem., Eng. Tr.*, 53 (2017), 1864.

[2] V. D. Kiselev et.al. *Int. J. Chem. Kin.*, 47 (2015), 289.

[3] V. D. Kiselev et.al. *J. Phys. Org. Chem.*, 14 (2001), 636; *ibid.*, 22 (2009), 466; *Int. J. Chem. Kin.*, 42 (2010), 117.

[4] V. D. Kiselev et.al. *Int. J. Chem. Kin.*, 45 (2013), 613; *ibid.* 47 (2015), 389.

[5] V. D. Kiselev et.al. *Russian Chem. Bull. Intern. Ed.* 66 (2017), 564, doi: 10.1007/s11172-017-1772-1.

Окислительная конверсия смол газификации древесины в горючий газ

*Кислов В.М., Глазов С.В., Гончаров Е.А., Размыслов А.В., Пилипенко Е.Н.,
Салганская М.В.*

ИПХФ РАН, г. Черноголовка,

Процесс газификации рассматривается в качестве наиболее рационального пути использования твердых низкосортных топлив, в частности, биомассы. В образующихся продуктах газификации биомассы всегда присутствуют пары воды, а также пиролизные смолы – органические продукты пиролиза. Из-за способности конденсироваться смолы представляют угрозу для используемого с газификатором энергетического оборудования. Одним из перспективных способов очистки образующегося при газификации биомассы газа является окислительная конверсия пиролизных смол.

Эксперименты по газификации древесины с конверсией смол проводили в кварцевом реакторе-газификаторе, совмещенном с конвертором. Конверсию продуктов газификации древесины осуществляли методом парциального окисления пиролизных смол путем подачи небольшого количества воздуха. Были использованы кварцевые конверторы двух типов: полый конвертор с принудительным смешением реагентов и фильтрационный конвертор, заполненный различными типами пористых насадок (частицами древесного угля, цеолита ЦПС и керамическими кольцами Рашига).

Экспериментально установлено, что при конверсии в пористой насадке из колец Рашига и цеолита ЦПС, а также при конверсии в реакторе смешения получены качественно сходные результаты: с увеличением расхода воздуха в конвертор температура конверсии и выход газообразных продуктов увеличивается, а их теплота сгорания несколько снижается. При оптимальных параметрах конверсии теплота сгорания газа после конверсии (в зависимости от теплоты сгорания исходного газа) составляла от 3 до 4 МДж/м³, степень конверсии смол до 80%, и химический КПД конверсии до 60%. При использовании конвертора с насадкой из древесного угля был получен газ с теплотой сгорания до 5 МДж/м³, степень конверсии составляла 85%, однако этот результат может быть обусловлен окислением древесного угля.

Процесс конверсии чувствителен температуре и требует строго контроля подаваемого количества воздуха. Процесс конверсии без использования внешних источников тепла целесообразен только при высоком содержании смол в продуктах газификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №39 и Государственного задания, № гос. регистрации 01201361842.

Высокотемпературная рентгенография для исследования структуры и стабильности нанокристаллических материалов

*Ковалев И.Д.¹, Коновалихин С.В.¹, Шилкин С.П.², Ковалев Д.Ю.¹,
Калинников Г.В.²*

¹ ИСМАН, Черноголовка

² ИПХФ, Черноголовка

Нанокристаллические материалы представляют фундаментальный научный интерес, с точки зрения взаимосвязи структура – свойства, и практический интерес, обусловленный улучшением эксплуатационных свойств. Известно, что переход в наноструктурное состояние приводит к изменению физико-химических свойств. Анализ работ по свойствам и стабильности соединений с наноразмерными структурами показывает ограниченность сведений о теплофизических свойствах этих материалов. Важным с эксплуатационной точки зрения свойством является величина коэффициента теплового расширения (КТР), его анизотропия и температурная зависимость. Сведения о величинах КТР соединений исчерпываются данными для макрокристаллических объектов. Рентгеноструктурные методы исследований отработаны на крупнокристаллических объектах и слабо развиты применительно к исследованию нанокристаллических веществ. Цель работы – адаптация метода высокотемпературной рентгенографии применительно к нанокристаллическим объектам для оценки температурно-временных критериев их стабильности и определения температурной зависимости метрики элементарной ячейки.

В качестве модельного материала использовался нанокристаллический Vb_2 , полученный электрохимическим синтезом в ионном расплаве. Размер областей когерентного рассеяния Vb_2 составил 8-10 нм. Дифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной камерой НТК2000. Регистрация спектров проводилась в диапазоне температур 300-1473 К с шагом 200 К в вакууме. Были отработаны методические аспекты проведения эксперимента, связанные с нанесением порошкового материала на нагреватель, определением реальной температуры, выбором условий регистрации рентгенограмм. В результате получены данные по температурной зависимости параметров элементарной ячейки Vb_2 и определены коэффициенты теплового расширения. Обнаружена анизотропия теплового расширения Vb_2 вдоль кристаллографических осей. Установлены кинетические закономерности изменения размера ОКР в процессе нагрева. Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Окислительный механизм окисления метана на феррильной группе $[\text{FeO}]^{2+}$ в цеолите ZSM-5

Ковальский В.Ю.¹, Шубин А.А.^{1,2}, Рузанкин С.Ф.¹, Зильберберг И.Л.^{1,2}

¹Институт катализа им. Борескова, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Группа $[\text{FeO}]^{2+}$ является ключевым интермедиатом в окислительном катализе негемовыми ферментами. Эта же группа предполагается основным мотивом т.н. называемого α -кислорода Панова в FeZSM-5 цеолите, обладающего сверхвысокой активностью в окислении метана. Основным состоянием $[\text{FeO}]^{2+}$ в различном лигандном окружении обычно является феррильная конфигурация $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Первое возбуждённое состояние – состояние с переносом заряда с лиганда на металл – имеет окислительный $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ характер. В DFT/B3LYP расчётах модельных комплексов моделей Fe-ZSM-5 (Рис. 1) было показано, что при отрыве водорода от метана состояние $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ сменяет основное состояние ещё до фактического переноса водорода на терминальный кислород. Характерным признаком окислительного маршрута является отрицательная спиновая плотность на терминальном кислороде вблизи TS.

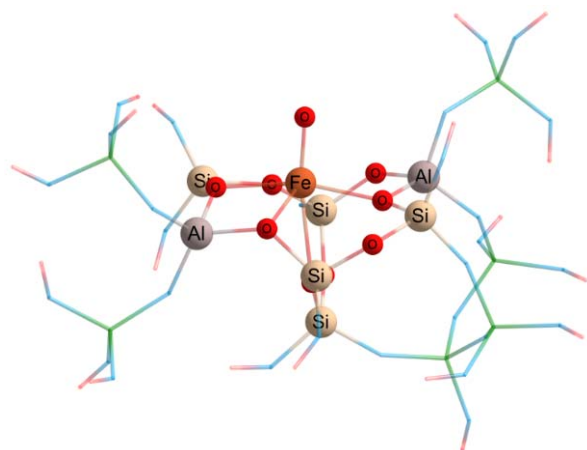


Рисунок 1. Модель α -кислорода в Fe-ZSM5.

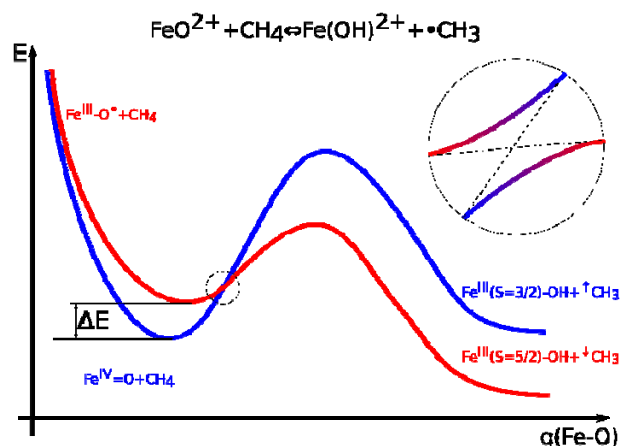


Рисунок 2. Феррильно-окислительное квазипересечение для реакции $\text{FeO}^{2+} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \cdot\text{CH}_3$.

Полученные результаты дают основания для пересмотра довлеющей в этой области катализа концепции Baerends'a с соавт., в которой активность $[\text{Fe}=\text{O}]^{2+}$ частиц в ZSM-5 определяется положением низколежащей свободной орбитали $\sigma^*(\text{Fe}-\text{O})$ типа в конфигурации $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. В предлагаемой схеме процесса переноса водорода метана предваряется образованием окислительной конфигурации, энергия которой заметно понижается в катионно-обменной позиции цеолита.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00932.

Возбуждение молекул в сильном электрическом поле, генерируемом при влете этих молекул в зазоры между металлическими наночастицам

*Кожевин В.М.¹, Ильющенко Д.С.¹, Горохов М.В.¹, Гуревич С.А.¹,
Ростовщикова Т.Н.²*

1. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

2. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Сравнение каталитических и электрических свойств наноструктур, изготавливаемых методом лазерного электродиспергирования, проводилось ранее в совместных исследованиях ФТИ им. А.Ф. Иоффе и МГУ им. М.В. Ломоносова для различных химических реакций. Наноструктуры исследуемых катализаторов характеризовались широким диапазоном плотностей наночастиц, которые наносились как на диэлектрические, так и на проводящие подложки. В результате этих исследований было установлено, что каталитическая активность структур сильно коррелирует с плотностью зазоров, через которые возможен туннельный транспорт электронов на наночастицы и обратно. Для случая использования диэлектрического носителя транспорт электронов осуществляется только между соседними наночастицами, в то время как при использовании проводящего носителя возможен также обмен электронами между частицами и подложкой. При малых размерах частиц перенос электронов на частицы и обратно приводит к их заряджению, следствием которого является генерация сильного электрического поля в зазорах. Осаждение молекул реагентов в эти зазоры сопровождается, в свою очередь, тем, что под влиянием поляризационных эффектов электроны на поверхности частиц концентрируются в области осаждения молекул и напряженность электрического поля на молекулах возрастает. В данной работе проведен анализ основных эффектов, определяющих усиление электрического поля на молекулах при их осаждении в нанозазоры металлических наноструктур из газовой фазы. Для анализа использовалась нестационарная модель, в которой самосогласованно учитывались эффекты взаимной поляризации наночастиц и молекул при пролете этих молекул через неоднородное электрическое поле, формирующееся в межчастичных зазорах. На основании проведенных расчетов определены условия, при которых напряженность электрического поля на молекулах, осажденных на структуры, сформированные методом лазерного электродиспергирования, становится сравнимой с атомными полями.

Влияние электронных и фотохимических процессов на вид вольт-фарадных характеристик структур «электролит-полупроводник», полученных методом фотостимулированной адсорбции

Козловский А.В., Стецюра С.В.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

В данной работе исследовались вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структуры «электролит-диэлектрик-полупроводник» (ЭДП), полученной методом фотостимулированной адсорбции (ФСА) полиэлектролитных молекул полиэтиленimina (ПЭИ) и фермента глюкозооксидаза (GOx) на полупроводниковую подложку. Анализ ВФХ является эффективным методом характеризации полупроводниковых материалов и структур на их основе, в том числе, позволяет получить информацию об изменении заряда на границе раздела между полупроводником и электролитом. Поэтому целью данной работы был анализ изменений ВФХ ЭДП-структуры после адсорбции полиэлектролитных молекул в темноте и при освещении.

Для эксперимента использовали пластины монокристаллического n- и p-Si. Подложки кипятили в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при 75°C 10 минут и промывали деионизированной водой. Полученные подложки Si далее монтировали в электрохимическую ячейку для последующих измерений. ПЭИ с молекулярной массой 25 кДа растворяли в деионизированной воде до концентрации 1 мг/мл. Раствор NaCl с концентрацией 150 мМ использовали в качестве электролита во всех измерениях. В ячейку с образцом доливали раствор NaCl и ожидали 30 минут для достижения равновесия системы. Через 30 минут измеряли ВФХ сначала немодифицированных образцов, а затем ВФХ образцов после последовательной адсорбции ПЭИ и GOx в темноте или при освещении галогенной лампой. Время адсорбции составляло 10 мин.

Показано, что вид ВФХ зависит от типа Si и наличия освещения во время адсорбции: освещение n-Si в процессе нанесения как молекул ПЭИ, так и GOx приводит к большему, а для p-Si к меньшему сдвигу потенциала плоских зон, чем при адсорбции в темноте. Это связано с изменением количества адсорбированных молекул ПЭИ и GOx, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии и данными [1,2]. Эти результаты объясняются фотохимическими реакциями в Si и на границах раздела, протекающими при перезарядке «быстрых» и «медленных» поверхностных электронных состояний в Si, что в зависимости от типа проводимости может либо замедлить, либо ускорить процесс адсорбции.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08- 00524_a).

[1] Стецюра С.В., Козловский А.В. // ПЖТФ, 2017, 43(6), С. 15-22.

[2] Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. // ПЖТФ, 2017, 43(8), С. 26-33.

Метод ион-молекулярных реакций в современной масс-спектрометрии

Костюкевич Ю.И., Николаев Е.Н.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Московская обл.

Масс-спектрометрия успешно зарекомендовала себя как незаменимый исследовательский метод в широком классе задач химии, биологии и медицины. Современные методы детектирования отравляющих, наркотических веществ, а также запрещенных медикаментов основаны на использовании масс-спектрометрии. Исходный образец, представляющий собой смесь многих соединений, разделяется на газовом или жидкостном хроматографе. Идентификация соединения производится путем изоляции в интерфейсах ионной оптики ионов определенного соединения и анализа спектров фрагментации данного соединения, вызванной столкновениями с нейтральным газом, захватом электрона или поглощением фотона большой энергии.

Существенным недостатком данного подхода является невозможность получения химической информации об исследуемом соединении, такой как наличие функциональных групп (-ОН, -NH, -COOH), двойных связей и.т.д. Кроме того, ряд важных природных объектов, таких как нефть и гуминовые кислоты представляют собой настолько сложный молекулярных ансамбль, что изоляция ионов отдельных соединений невозможна.

Нами был предложен новый подход к анализу неизвестных соединений, основанный на сочетании метода ион-молекулярных реакций с изотопно-мечеными соединениями и масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения. Аналитические возможности современных масс-спектрометров позволяют сопоставить в масс-спектре пики, являющиеся продуктами ион-молекулярных реакций с исходным соединением даже на фоне присутствия в спектре большого количества пиков посторонних соединений.

В докладе будут освещены результаты использования данного метода для анализа белков (включая комплексы белок-белок), олигонуклеотидов, олигосахаридов, сложных молекулярных ансамблей (нефть, гуминовые кислоты, продукты гидротермального сжижения биомассы).

Литература:

1) Y Kostyukevich, T Acter, A Zherebker, A Ahmed, S Kim, E Nikolaev Hydrogen/deuterium exchange in mass spectrometry // Mass spectrometry reviews 2018.

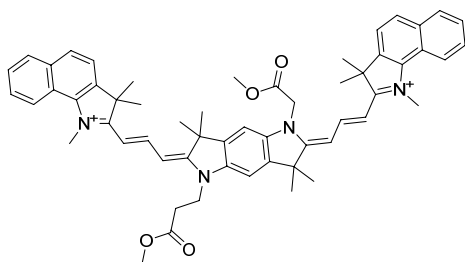
Спектрально-кинетические характеристики комплексов бискарбоцианинового красителя с сывороточным альбумином

Костюков А.А.¹, Радченко А.Ш.¹, Местергази М.Г.^{1,2}, Кривелева А.С.²,
Подругина Т.А.², Штиль А.А.^{1,2}, Кузьмин В.А.¹

¹ИБХФ РАН, Москва,

²МГУ, Москва

Реакция комплексообразования между молекулой флуорофора и различными белками крови является важным элементом доставки в клетки красителя, предназначенного для флуоресцентной визуализации биологических процессов. Основным белком, участвующим в доставке молекулы флуорофора в клетки, является альбумин. Исследуемый краситель представляет собой структуру, содержащую два бензондолениновых и бензодипирролениновые фрагменты, связанные поливиниленовым фрагментом. Применение БЦК в качестве биологических маркеров позволяет обойти характерные для триметиновых красителей проблемы: низкая стабильность и плохое вхождение в клетки.



При связывании красителя с альбумином происходит образование нековалентного комплекса. Одновременно возрастает квантовый выход флуоресценции красителя и смещается максимум спектра поглощения. В пропаноле-1 исследуемый краситель имеет максимумы поглощения при 560 и 594 нм, флуоресценции

616 нм. Методом стационарной абсорбционной спектроскопии получена константа связывания красителя $K_c = 5,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Увеличение времени жизни синглетно-возбужденного состояния красителя при образовании комплекса с белком по сравнению с органическим растворителем указывает на возникновение более жесткой структуры красителя комплекса, это комплексообразование приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции. Методом остановленной струи была изучена кинетика образования комплекса красителя и альбумина. Зарегистрированные осциллограммы демонстрировали трехстадийную кинетику процесса образования комплекса: диффузионный процесс столкновения молекул красителя и белка, связывание с активным центром белка и оптимизация положения красителя в центре связывания белка (процесс изомеризации красителя). «Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН» при поддержке гранта РФФИ 18-33-01112.

Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+xC$ ($0.5 < x < 1$) насыпной плотности в спутном потоке аргона и азота

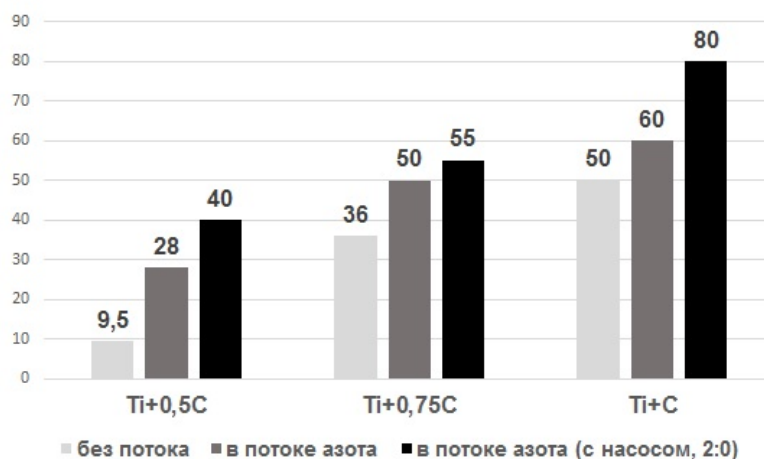
Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, Т.Г. Лисина.
ИСМАН, Черногловка

В работе проведены экспериментальные исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + C$ в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газов при разных перепадах давлений. Показано, что с ростом доли углерода в смеси влияние перепада давлений на скорость горения порошковых смесей снижается, причем для смеси $Ti + C$ перепад давлений в 1 атм. практически не оказывает влияния на скорость горения. Для гранулированных смесей было установлено, что абсолютные значения прибавки к скоростям горения за счет изменения потока инертного газа практически одинаковые для всех составов и, как правило, не превышают 5 мм/с. Проведенные авторами расчеты с использованием результатов теории фильтрационного горения показали, что наблюдаемое в экспериментах увеличение скорости горения определяется, прежде всего, конвективным переносом тепла потоком фильтрующегося газа.

при этом совсем другая картина наблюдается при горении в спутном потоке азота (см. рисунок). Расчетное максимально возможное увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет конвективного переноса тепла потоком азота для данных расходах газа составляет 4-5 мм/с при возрастании перепада давлений на одну атмосферу. Поэтому обнаруженное в экспериментах значение прибавки скорости горения при увеличении перепада давления нельзя считать

вызванным только конвективным переносом тепла потоком азота, т.к. оно значительно больше 4-5 мм/с. Полученные данные позволяют говорить о неравновесном механизме горения гранулированных смесей

$Ti+xC$ в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом.



Влияние условий синтеза на пирофорность и удельную поверхность наночастиц Ni

М.И. Алымов, Б.С. Сеплярский, Н.М. Рубцов, Р.А. Кочетков
ИСМАН, Черноголовка

Наночастицы никеля широко применяются при изготовлении постоянных магнитов, магнитных жидкостей, магнитных носителей записи, в области использования солнечной энергии, электродов топливных элементов, катализаторов и т.д. Для металлов физические и химические свойства сильно зависят от размера и формы частиц, а значит, от способа их получения. До сих пор работы по получению наночастиц никеля обычно выполнялись в органических средах, чтобы избежать образования оксида или гидроксида никеля, как это происходит в газе. Наночастицы никеля пирофорны. Поэтому для последующего использования нанопорошков они должны храниться под слоем инертной жидкостью или быть защищены методом пассивации при сохранении их уникальных свойств. Пассивация представляет собой создание защитной тонкой оксидной или нитридной плёнки на поверхности наночастиц,

Целью настоящего исследования являлся синтез наночастиц никеля с помощью одной из модификаций метода химической металлургии, который позволяет управлять пирофорностью и удельной поверхностью наночастиц и установление условий пассивации для предотвращения окисления этих частиц.

Наночастицы Ni получали путем разложения формиата никеля в потоке аргона или водорода при 209°C и последующей обработкой полученных наночастиц в потоке водорода в течение заданного времени.

Было показано, что выдержка формиата никеля в трубчатой печи при 209°C в течение 70 мин в потоке Ar не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni. В этом случае удельная поверхность порошка существенно больше чем при синтезе в потоке H₂. Причина пирофорности наночастиц Ni, получаемых в H₂, заключается в том, водород предотвращает отравление активного никеля CO, т.к. в потоке водорода CO реагирует с H₂ на поверхности Ni.

Проведенные исследования показали, что синтез наночастиц Ni в Ar и дальнейшая обработка в водороде в течение различного времени обеспечивают как контроль удельной поверхности, так и регулирование химической активности нанопорошка. Установлено, что регулирование величины удельной поверхности нанопорошка возможно изменением толщины образца формиата никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013)

Процессы комплексообразования полиметиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами с биомакромолекулами и механизмы фотохимических процессов

*Кузьмин В.А.¹, Костюков А.А.¹, Радченко А.Ш.¹, Шibaева А.В.¹,
Королева О.А.¹, Местергази М.А.^{1,2}, Подругина Т.А.^{1,2}, Дорошенко И.А.^{1,2},
Некипелова Т.Д.¹*

¹ИБХФ РАН, Москва;

²МГУ, Москва

Исследованы спектрально-кинетические характеристики процессов комплексообразования полиметиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами и альбумином. Установлена зависимость константы комплексообразования от угла между хромофорами в красителе. Наличие двух времен жизни флуоресценции свидетельствует об образовании комплексов полиметиновых красителей и альбумина различного строения. Эксперимент по тушению флуоресценции альбумина в присутствии полиметинового красителя при фотовозбуждении ароматических аминокислот, входящих в структуру альбумина (тирозин, триптофан), с одновременным измерением времени жизни флуоресценции аминокислот свидетельствует о близком расположении красителя и ароматических аминокислот в комплексе. Методом импульсной спектрофотометрии получены спектрально-кинетические характеристики короткоживущих промежуточных продуктов фотохимических процессов в полиметиновых красителях и в комплексах с альбумином. Методом триплет-триплетного переноса энергии доказана триплетная природа возбужденных состояний бисхромофорных красителей и установлены закономерности фотопереноса электрона и переноса энергии с участием триплетных состояний красителей и различных тушителей. Совпадение спектров поглощения короткоживущих промежуточных продуктов в экспериментах с донором электрона и в опытах по фотовозбуждению комплекса красителя с альбумином доказывает механизм первой стадии процесса в реакции - фотоперенос электрона от одной из ароматических аминокислот, входящих в структуру альбумина, на триплетное состояние красителя. молекулярно-организованной системе - в комплексах полиметиновых красителей с биомакромолекулами - сделан важный вывод о механизме. Таким образом, фотоперенос электрона лежит в основе процесса фотосенсибилизированного бисхромофорными красителями деградации молекул различных белковых структур при фотодинамической терапии.

Спектроскопические измерения проведены на базе ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту № 18-13-00463 «Механизмы фотохимических процессов в комплексах полиметиновых красителей с двумя сопряженными хромофорами и белков».

Процессы супертушения флуоресценции комплексов красителей с биомакромолекулами наночастицами и полиакрилатом золота

*Кузьмин В.А.¹, Радченко А.Ш.¹, Абзаева К.А.², Островская Л.А.¹,
Костюков А.А.¹, Шиббаева А.В.¹, Бирюкова Ю.К.¹, Погонин В.И.¹,
Морозов В.Н.¹, Некипелова Т.Д.¹, Корман Д.Б.¹*

¹ИБХФ РАН, Москва;

²ИрИХ СО РАН, Иркутск

Процессы тушения флуоресценции комплексов красителей с молекулами ДНК и альбумина наночастицами и полиакрилатом золота позволяют идентифицировать и детектировать чрезвычайно низкие концентрации биомакромолекул. Эксперименты по тушению флуоресценции комплексов красителей является прямым доказательством комплексообразования наночастиц с биомакромолекулами. Механизм тушения флуоресценции может быть описан в рамках динамического и статического тушения, с позиций модели сферы действия, в контексте образования мезофазы. Исследованы процессы тушения флуоресценции цианиновых красителей интеркалированных между основаниями в молекуле ДНК и красителя Hoechst 33258, который является типичным залегателем. Комплексообразование красителей с альбумином происходит при взаимодействии с сайтами связывания в полярном кармане между поддоменами альбумина ПА и ПИА. Низкие концентрации тушителя и неизменность времени жизни флуоресценции указывает на статический характер тушения флуоресценции в этой системе. Супертушение флуоресценции наночастицами золота описывается с позиций образования мезофазы, в случае полиакрилата золота имеет место механизм «сферы тушения». Полиакриловая кислота не обладает вторичной структурой и при взаимодействии будет повторять форму и характерные размеры ДНК. Полиакрилат золота может гибко взаимодействовать с цепочкой ДНК, формируя энергетически выгодные контакты гидрофобных участков. Тушение флуоресценции красителей обусловлено процессами переноса электрона и переноса энергии от красителя на наночастицу. При комплексообразовании между гидрофобными молекулами красителя и биомакромолекулами в водных растворах следует учитывать энтропийный фактор. Полученные данные по эффективному комплексообразованию биомакромолекул и полиакрилата золота согласуются с экспериментальными данными по значительному влиянию полимера на биологические системы.

Спектроскопические измерения проведены на базе ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.607.21.0199 от 26.09.2017 г. (уникальный идентификатор RFMEFI60717X0199).

Определение интенсивности спектров флуоресценции компонентов бинарного раствора в условиях перекрывания их спектров.

Лаврик Н.Л., Бажин Н.М.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

В молекулярной спектроскопии зачастую возникает задача о получении количественных параметров спектра флуоресценции (определение интенсивности, положение максимума) компонентов бинарного раствора при их перекрывании. Под бинарным раствором подразумевается наличие в растворе двух флуоресцирующих молекул (частным случаем может быть ситуация, когда молекула-флуорофор находится в растворителе, в котором содержатся флуоресцирующие примеси). Во флуоресцентной спектроскопии при наличии перекрывания спектров поглощения и флуоресценции компонентов бинарного раствора одного из них, даже зная спектр флуоресценции одного из компонентов и спектр флуоресценции раствора, получение спектра флуоресценции 2 компонента затруднительно. Описание решения задачи получения истинных спектров флуоресценции отдельных компонентов для общего случая переналожения спектров флуоресценции двух флуоресцирующих молекул в бинарном растворе отсутствует даже в таких обстоятельных монографиях как [1, 2]. Задача дополнительно осложняется наличием эффектов внутреннего фильтра ЭВФ 1 и 2 рода. ЭВФ 1 рода возникает при поглощении возбуждающего света до того, как он попадает в объём, из которого наблюдается флуоресценция, а ЭВФ 2 рода возникает вследствие реабсорбции флуоресценции.

Целью настоящей работы было получение точного аналитического выражения для получения корректных спектров флуоресценции компонентов бинарного раствора в условиях перекрывания их спектров с учётом ЭВФ. Корректность полученных формул была экспериментально проверена для бинарных растворов щелочных растворов гуминовой кислоты. В этих растворах флуоресцирующим компонентом I была щелочь NaOH (содержит флуоресцирующие примеси), а флуоресцирующим компонентом II гуминовая кислота «Алдрич».

Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Hewlett Packard 6041. Спектры флуоресценции были получены на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian Fluorescence Spectrophotometr ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм). Все эксперименты проводились при температуре $(23 \pm 1)^\circ \text{C}$.

Литература

1. Parker C.A. Photoluminescence of solutions. Elsevier Publishing company, Amsterdam-London-New York, Ed.1968.
2. Lakowicz, J. R. "Principles of Fluorescence Spectroscopy". Springer, Amsterdam, 3rd Ed 2006.

Квантовая модель магнитомягкого деформированного ферромагнетика

В.К. Игнатъев, Н.Г. Лебедев, А.А. Орлов, С.В. Перченко
ВолГУ, Волгоград

В работе развита методика для анализа динамики макроскопической намагниченности в деформированном магнитно-мягком ферромагнетике на примере кристалла α -железа с тремя случайно ориентированными в каждом домене осями легкого намагничивания. Усреднение вектора микроскопической намагниченности с постоянным модулем по кристаллиту выполняется аналитически.

Эффективный гамильтониан домена строится как сумма гамильтонианов кристаллического поля, магнитно-дипольного и зеемановского взаимодействия. В рамках представления Гейзенберга и последующего перехода к микроскопической модели получено нелинейное уравнение динамики намагниченности деформированного ферромагнетика типа Ландау-Лифшица-Гильберта:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \mu_0 \gamma [(\mathbf{H} + \mathbf{h}_K + \mathbf{h}_m) \times \mathbf{m}], \quad (1)$$

где \mathbf{m} – намагниченность домена, $\mathbf{h}_m(\mathbf{r})$ – напряженность микроскопического поля размагничивания, $\mathbf{h}_K(\mathbf{r})$ – напряженность кристаллического поля, \mathbf{H} – напряженность магнитного поля, $\gamma = 2\mu_B/\hbar$ – гиромагнитное отношение электрона, μ_B – магнетон Бора.

Проведено модельное и экспериментальное исследование магнитоупругого эффекта (эффекта Виллари). Численно и экспериментально изучена динамика намагниченности стального стержня при одновременном воздействии продольного переменного внешнего магнитного поля и пульсирующей деформации. Результаты численного моделирования магнитомеханического эффекта, находятся в качественном и количественном согласии с натурным экспериментом.

Экспериментально обнаружен эффект механического стирания магнитной памяти металла (МПМ) [1] при изучении магнитоэластического эффекта. Искусственно созданный механический макроскопический дефект проявил повышенную незатухающую намагниченность. После создания звуковых колебаний в образце ферромагнетика наблюдалась релаксация намагниченности почти до исходного значения. Построенная модель применена для изучения описанного эффекта МПМ, полученное качественное согласование численных результатов с опытными.

В.Т. Власов, А.А. Дубов. Физические основы метода магнитной памяти металла. М.: Тиссо. 2004, 424 с.

Эластопроводимость примесных графеновых нанолент

Лебедева О.С.¹, Лебедев Н.Г.¹, Ляпкосова И.А.²

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВолГАУ, Волгоград

Разработанная методика [1] применена для исследования пьезорезистивных свойств графеновых нанолент (ГНЛ) [2] различной геометрической конфигурации и ширины, содержащих донорные и акцепторные примеси. Рассмотрены ГНЛ зигзагообразного, кресельного и смешанного типов, деформированные продольным растяжением (сжатием). В качестве донорных и акцепторных дефектов замещения выбраны атомы азота и бора соответственно.

Построена математическая модель зонной структуры деформированных примесных ГНЛ в рамках периодической модели Андерсона. Рассмотрены относительные деформации растяжения (сжатия) графеновых нанолент $\delta = \pm 0.035, \pm 0.069, \pm 0.104, 0.25$ соответственно. Принципиальных качественных различий зонных структур по сравнению со спектром недеформированных лент не наблюдается. Акцепторные дефекты создают примесную зону вблизи уровня Ферми. Зона примесных состояний в случае донорных дефектов локализована вблизи уровня энергии электрона на дефекте -3.28 эВ. Количественный анализ показывает уменьшение (увеличение) плотности π -электронных состояний в случае растяжения (сжатия).

Продольные компоненты M тензора эластопроводимости примесных ГНЛ разной ширины и геометрического типа рассчитаны в рамках модели Кубо-Гринвуда с использованием метода функций Грина. Анализ результатов расчета показал, что с ростом δ величина M возрастает (убывает) при растяжении (сжатии) для ГНЛ всех типов. А также возрастает монотонно при малых концентрациях акцепторных дефектов ($x = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$), но при $x = 10^{-2}$ наблюдается уменьшение величины пьезорезистивной константы. Кроме того, тензор эластопроводимости не зависит от концентрации донорных примесей.

1. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Пьезорезистивный эффект в примесных однослойных углеродных нанотрубках в приближении «Хаббард-I» // Научно-технические ведомости СПбГПУ». 2014. Т. 195. № 2. С. 149 – 161.

2. Physics of graphene. By editors H. Aoki, M.S. Dresselhaus. Springer International Publishing Switzerland, 2014. 356 p.

Перколяционный фазовый переход в разбавленных гранулированных смесях Ti+C в потоке газа

Б.С.Сеплярский, Р.А.Кочетков, Т.Г.Лисина
ИСМАН, Черногловка

Изучение критических явлений при горении гетерогенных систем является одной из важнейших и до сих пор актуальных задач теории горения. Изучение горения гранулированной смеси Ti+C, разбавленных гранулами Al₂O₃ [1] показало, что критические параметры вблизи концентрационного предела горения (предельная степень разбавления, отношение скоростей горения на пределе и без разбавления, степень недогорания исходной смеси) соответствовали предсказаниям теории перколяции [2].

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования закономерностей горения смесей, состоящих из активных (Ti+C) и инертных (Al₂O₃) гранул, в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газа. Сопоставление скоростей горения в потоке азота и аргона дает возможность отделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения вблизи пределов распространения.

Используемые в работе исходные вещества и методика приготовления гранул и разбавленных смесей описаны в [3]. Экспериментальная установка [3] давала возможность сжигать смеси в газовом потоке или без потока, измерять расход и давление газа в процессе горения. Скорость горения определялась на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. Подача газа осуществлялась с верхнего торца образца под давлением 2 атм, на нижнем торце давление было равно 1 атм. Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения перед каждым опытом выполнялась продувка засыпки потоком аргона.

В потоке газа, как активного, так и инертного, во всем диапазоне разбавлений корундом исходной гранулированной смеси Ti + C получено увеличение скорости горения по сравнению со скоростью в отсутствие потока, в несколько раз превышающее значения, рассчитанные по теории фильтрационного горения. Для выяснения причин такого роста скорости проведены эксперименты по горению активной смеси Ti + C, разделенной сплошным слоем инертных гранул толщиной в 1-2 частицы. При горении в отсутствие потока газанижняя часть засыпки не воспламенялась. В потоке газа засыпка сгорала полностью, но наблюдалась задержка воспламенения нижней части на 1,5 с в азоте и на 12 с в аргоне. Время задержки в азоте было сравнимо, а в аргоне намного превышало время сгорания полной засыпки при максимальной степени разбавления 75% (масс.) при отсутствии инертной перемычки. Таким образом, спрямление пути волны горения в разбавленной смеси потоком газа не может объяснить больших прибавок скорости горения. Однако проведенные эксперименты демонстрируют возможность дополнительного превращения

части активных гранул после прохождения фронта горения, что повышает конечную степень превращения по сравнению с горением этих же смесей без потока газа. Для объяснения больших прибавок скорости горения авторами выдвинуто предположение о сильном влиянии шероховатости активных гранул на процесс теплообмена с фильтрующимся газом, что может приводить к их быстрому локальному прогреву и зажиганию.

Количественный анализ продуктов горения, который проводился по методу «корундовых чисел», показал появление свободного титана в продуктах горения при увеличении концентрации разбавителя более 50%, что является характерным признаком распространения фронта по перколяционному кластеру. Возможной причиной неполного сгорания активной смеси является понижение температуры горения (расчеты проводились по программе THERMO <http://www.ism.ac.ru/thermo>) ниже температуры плавления титана при содержании оксида алюминия более 47%.

Наблюдаемые в экспериментах значения концентрационных пределов горения 75% (мас.) Al_2O_3 , измеренные отношения скоростей горения неразбавленных смесей и смесей на пределе распространения $2,3 \div 2,8$ соответствуют предсказаниям теории перколяции. Одинаковый концентрационный предел горения в потоке инертного и активного газа и без потока свидетельствует о единой причине прекращения горения – перколяционном фазовом переходе.

Полученные результаты следует учитывать при решении проблемы пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями. Поскольку перколяционная модель используется для исследования распространения лесных пожаров [4], горение гранулированной смеси в спутном потоке активного газа может оказаться полезной моделью для исследования этого явления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, III Международная конференция Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике, Черноголовка (2016) 175-176.
- [2] P.S. Grinchuk. JERTER, 86 (2013) 875-887.
- [3] Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, Физика горения и взрыва, 5(2013) 55-63.
- [4] J. Nahmias, H. Téphany, J. Duarte et al., Canadian Journal of Forest Research, 30 (2000) 1318-1328.

Моделирование композитных полимеров на основе полититаноксида и наночастиц золота. Квантовохимическое исследование

Логинова А.С., Игнатов С.К., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Интерес к материалам на основе диоксида титана вызван, прежде всего, уникальными свойствами TiO_2 , а именно – обратимым УФ-индуцированным одноэлектронным переходом $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, который приводит к возникновению фотоэлектрического эффекта и образованию активных центров, проявляющих каталитические свойства в реакциях органического синтеза, в том числе тонкого. Введение в полимерно-титаноксидный композит наночастиц золота и серебра приводит к усилению их фотоактивности, однако связь структуры композита со свойствами данного материала изучена недостаточно. В настоящей работе квантовохимическим методом исследованы термодинамические, структурные и спектральные параметры нанокompозитов полититаноксида в матрице гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Кластеры оксида титана с привитыми органическими группами $Ti_nO_m(OR)_x$, $n=1-5,8$; $m=0,2,4,6,8$; $x=4,6,8$, $R = -OCH_2CH_2-O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$ выбирались так, чтобы моделировать активные центры. Изучены структуры и энергии образования нанокompозитов на основе $TiO_2/ГЭМА$ и $TiO_2/ГЭМА/Au_n$. Определены энергии координации атомов, кластеров золота на различных центрах этих материалов. Сравнение экспериментальных ИК-спектров с теоретическим дает понять, что наличие циклических мостиков TiO_2Ti в композитах приводит к появлению широкой интенсивной полосы в области 650см^{-1} , которая смещается в область $600-550\text{см}^{-1}$ при увеличении их числа в молекуле. Тетраэдрические структуры дают интенсивные полосы с максимумами 750 и 850см^{-1} . Наиболее выгодными центрами координации атомов золота являются карбонильные связи, атомы кислорода связи $Ti-O-Ti$ и атомы водорода ГЭМА. Наиболее интенсивным переходам в электронных спектрах нанокompозитов в области ниже 400 нм соответствует перенос электрона на ближайшие молекулярные фрагменты. Формирование структур с избыточной зарядовой плотностью в области титаноксидных связей подтверждает предположение о формировании центров Ti^{3+} при фотовозбуждении катализатора. Полученные в ходе исследования результаты позволяют установить связь характерных структурных элементов нанокompозита с его наблюдаемыми спектральными характеристиками и условиями синтеза, что в перспективе дает возможность влиять на фотокаталитическую активность материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-33-00721 и 17-03-00912)

Поляризация электрон-дырочных пар в экспериментах по терагерцевой спектроскопии органических полупроводников

Лукин Л.В.

Филиал ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка

Проведен анализ кинетического pump-probe метода по терагерцевой спектроскопии органических полупроводников, который используется для изучения сверхбыстрых электронных процессов. В этом методе, сначала фемтосекундный лазерный (pump) импульс ионизует вещество, создавая связанные кулоновским притяжением электрон-дырочные пары, а затем пробный импульс электромагнитного излучения в области частот ~ 1 ТГц с длительностью порядка 1 пс зондирует образец, вызывая дополнительное перемещение электронов и дырок. На временах 0.1 – 1 пс измеряется электрическое поле пробного импульса, прошедшего через образец после возбуждения образца первым pump-импульсом, и сравнивается с электрическим полем пробного импульса, прошедшего через невозбужденный образец. Такое сравнение позволяет найти потери электромагнитной энергии пробного импульса на движение электронов и дырок, фотогенерированных фемтосекундным импульсом.

Для описания движения заряженных частиц в суммарном кулоновском и электрическом поле терагерцевой волны была использована простая диффузионная модель, в которой электроны и дырки рассматриваются как точечные классические термализованные заряженные частицы. Численным решением уравнения Смолуховского, описывающим эволюцию пространственного распределения электрон-дырочных пар, получено относительное уменьшение $\Delta Q/Q$ энергии прошедшего через образец пробного импульса, обусловленное фотогенерацией электронов. Кинетика спада $\Delta Q/Q$ с ростом времени задержки между импульсами зависит от суммы μ подвижностей электрона и дырки. Показано, что при $\mu < 1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ величина $\Delta Q/Q$ линейно растет с ростом μ , а при $\mu > 1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ происходит отклонение от линейного закона. Такая зависимость сигнала от подвижности электрона и дырки объясняется как быстрой геминальной рекомбинацией электронов при больших μ , так и поляризацией пространственного распределения электрон-дырочных пар в электрическом поле пробного импульса.

Практическая реализация дефектно-примесной инженерии в микро- и нанотехнологии

Маковийчук М.И.
ЯФ ФТИАН РАН, Ярославль

Для практической реализации дефектно-примесной инженерии (ДПИ) необходим высокоэффективный диагностический метод, дающий возможность:

- обеспечить проведение научных изысканий проблемы дефектно-примесного взаимодействия (ДПВ), отличающийся высокой чувствительностью к структурным нарушениям и информативностью результатов;
- обеспечить проведение экспресс-анализа в цеховых условиях:
 - входной контроль с целью формирования партии пластин по данному критерию;
 - операционный контроль процессов, в которых происходит ДПВ.

Особое место среди новых электрофизических методов контроля, удовлетворяющих требованиям ДПИ, занимает метод совместного контроля слоевого сопротивления и его спектральной плотности фликкерных флуктуаций в исследуемых структурах – метод дефектно-примесной фликкер-шумовой спектроскопии (ДПФШС) структурно-неупорядоченных кремниевых систем.

Применение ДПФШС кремниевых структур в качестве диагностического инструмента дает следующие технические преимущества:

- Возможность контроля слоев, легированных сверхнизкими дозами имплантируемой примеси, за счет большей чувствительности (на несколько порядков) к дефектности по сравнению с другими методами.
- Возможность операционного контроля непосредственно рабочих пластин (применяя двухкомбинационный 4-х зондовый метод ДПФШС), что устраняет дополнительные операции по изготовлению тест-структур.
- Возможность определять распределение примеси и уровня дефектности слоя по поверхности пластины и тем самым более точно – однородность легирования рабочих пластин.
- Увеличение информативности за счет быстрой оценки уровня дефектности, слоевой концентрации и эффективной подвижности носителей заряда.

Возможность осуществления входного контроля пластин, контроля на ранних стадиях формирования структуры и проведения оптимизации технологического цикла в целом.

Влияние условий постсинтетической обработки цеолита MF1 на физико-химические и каталитические свойства в превращении диметилового эфира в углеводороды

Матиева З.М., Курумов С.А., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.
ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Регулировать избирательность катализатора по продуктам конверсии оксигенатов (метанол и диметиловый эфир) возможно, изменяя кислотные свойства цеолита, которые зависят от состава каркаса и химической природы модификатора. Наибольшую избирательность в образовании углеводородов (УВ) бензиновой фракции проявляют цеолиты ZSM-5 (структурный тип MF1), содержащие в своем составе катионы меди, цинка, никеля, галлия, лантана, циркония.

Одной из возможностей управления селективностью катализатора в конверсии оксигенатов в УВ является постсинтетическая обработка цеолитов с целью оптимизации кислотных свойств. Кислотная (с использованием щавелевой, хлористоводородной или фтористоводородной кислот) [1, 2] щелочная (например, раствором NaOH) [3] и широко применяемая в производстве промышленных катализаторов термопаровая [4] обработки приводят к повышению каталитической активности в конверсии оксигенатов в углеводороды.

В данной работе изучено влияние способа постсинтетической обработки на свойства цеолитсодержащих катализаторов конверсии диметилового эфира в смесь УВ бензинового ряда. Физико-химическими методами исследований показано, что щелочная обработка раствором NaOH (0,20 М), кислотная обработка раствором фосфорной кислоты и термопаровая обработка (T=650°C) цеолита H-ZSM-5 (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=35$) оказывает разное влияние на химический состав каркаса, текстурные и кислотные свойства цеолита и, следовательно, на селективность цеолитсодержащего катализатора по жидким УВ.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

Литература:

1. Khanmohammadi M. et al. // *Chin. Journal of Catal.* 2016. 37. 325-339.
2. S. van Donk, A.H. Janssen. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2003. 45. 297-319.
3. Bjørger M., Joensen F., Olsbye U. // *Appl. Catal. A.* 2008. 345. 43-50.
4. Спиридонов С.Э., Хаджиев С.Н. // *Кинетика и Катализ.* 1986. 27. 201-204.

Моделирование рабочего процесса поршневого двигателя при различных режимах сгорания, включая детонацию

Черепанова Т.Т., Медведев С.П.
ИХФ РАН, Москва

Задачи совершенствования поршневых ДВС требуют детального исследования процессов зажигания и распространения пламени по камере сгорания. Общепринято считать, что детонационные режимы сгорания (стук) являются неприемлемыми для работы двигателя в номинальном режиме, из-за разрушительного воздействия импульсного давления на стенки цилиндра и детали поршневой группы. С другой стороны, известно, что детонационный режим сгорания оказывается энергетически более выгодным, чем распространение пламени. В большинстве случаев выводы об эффективности детонационного цикла основываются на рассмотрении термодинамических диаграмм, в которых не учитывается реальная динамика изменения объема камеры сгорания, обусловленная движением поршня. В работе приведены результаты модельных газодинамических расчетов, выявляющие особенности движения поршня в ДВС при сгорании топливной смеси в различных режимах – от распространения пламени до детонации.

Расчеты проведены с помощью вычислительного комплекса Gas Dynamics Tools в двухмерном приближении для поршневого двигателя, работающего на модельной смеси, соответствующей 35%(об.) водорода в воздухе. Камера сгорания имела диаметр $D=100$ мм и высоту 15 мм (при нахождении поршня в верхней мертвой точке). Зажигание моделировалось распадом разрыва нагретой области высокого давления миллиметровых размеров при нулевом угле опережения. Режим сгорания варьировался путем изменения площади иницирующей области от скорости фронта реакции около 20 м/с до детонации. Анализ результатов расчетов показывает, что динамика движения поршня зависит от режима сгорания – максимальное ускорение и скорость наблюдаются при детонационном режиме сгорания. Практически важным результатом является то, что эффективность детонационного режима η , характеризуемая отношением скоростей поршня при детонационном и нормальном режиме работы, существенно зависит от величины его рабочего хода S . При $S/D=0.5$ (короткоходный двигатель) $\eta=1.5$. Для длинноходных конструкций с $S/D>1$ эффективность снижается до $\eta<1.2$. Полученные результаты полезно учитывать при проектировании перспективных конструкций поршневых двигателей, использующих широкий спектр режимов сгорания.

Горение модельных борсодержащих составов на основе перхлората аммония

Мееров Д.Б.¹, Муравьев Н.В.¹, Мельников И.Н.²

¹ИХФ РАН, Москва

²НИЯУ «МИФИ», Москва

В настоящее время бор и полибориды металлов рассматриваются в качестве наиболее перспективных горючих для прямоточных воздушно-реактивных двигателей ПВРД [1]. Однако, использование бора в высокоэнергетических композициях, как правило, сопровождается невысокой полнотой его сгорания и формированием агломератов частиц бора. Как следствие, эффективность двигательных установок снижается.

В работе исследованы промышленные порошки бора, полученные методами металлотермии, крекингом бороводородов и электролитическим способом (Таблица).

Цель работы – оценить влияние физико-химических параметров частиц бора, полученных различными методами, на параметры горения модельных борсодержащих составов на основе перхлората аммония (75%ПХА + 25%В).

Порошки бора *as-received* изучены методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, лазерной дифрактометрии, газовой адсорбции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Содержание активного бора в исходном порошке и в конденсированных продуктах сгорания (КПС) определялось термогравиметрическим методом.

Для модельных составов на основе ПХА и бора с добавлением парафина (для снижения пористости образцов) определены параметры горения, размер и морфология КПС, вылетающих с поверхности горения, а также содержание активного бора в продуктах сгорания. Результаты проанализированы с точки зрения влияния физико-химических характеристик исходного бора на параметры горения модельных составов на основе перхлората аммония.

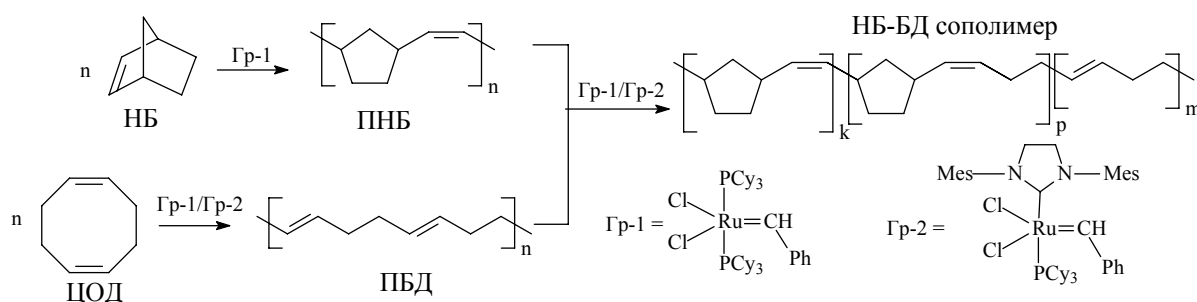
Получено, что скорость горения модельных составов при начальном давлении азота 4МПа, а также размер отобранных агломератов КПС практически не зависят от способа получения частиц бора. Однако, активный бор в конденсированных продуктах сгорания составов на основе бора, полученного методом металлотермии (рисунок, кривые 3,4), практически не обнаруживается, в то время как в составах на основе порошков бора, синтезированных методами электролиза и крекингом бороводородов, обнаружено существенное содержание активного бора (рисунок, кривые 1,2). Выявленное различие имеет большое значение для оптимизации работы ПВРД и выбора оптимального горючего компонента твердотопливных композиций.

Новый подход к синтезу сополимеров норборнена и бутадиена

Моронцев А.А., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Шандрюк Г.А.,
Кудрявцев Я.В., Финкельштейн Е.Ш.
ИНХС РАН, Москва

Полинорборнен (ПНБ) (марки Norsorex®) и полибутадиен (ПБД) являются промышленными продуктами, получаемыми по разным механизмам полимеризации. ПНБ синтезируют полимеризацией норборнена по схеме метатезиса с раскрытием цикла, в то время как ПБД, как правило, получают в условиях воздействия на бутадиен анионных катализаторов.

В данной работе предложен новый подход к синтезу сополимеров норборнена (НБ) и бутадиена (БД) – с помощью малоизученной реакции межцепного обмена по схеме кросс-метатезиса между гомополимерами указанных мономеров[1, 2]. ПНБ и ПБД синтезированы полимеризацией НБ и цис,цис-1,5-циклооктадиена, соответственно, по схеме метатезиса с раскрытием цикла под действием катализаторов Граббса первого (Гр-1) или второго (Гр-2) поколений. Межцепной кросс-метатезис осуществляли в среде хлороформа под действием Гр-1 или Гр-2 (схема). Синтезированы новые НБ-БД мультиблок-сополимеры с различной длиной блоков, определяемой условиями реакции.



Проведен ЯМР мониторинг превращений рутений-карбеновых активных центров в процессе межцепного кросс-метатезиса. Обнаружено, что в разбавленных растворах кросс-метатезис ПНБ и ПБД сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием, главным образом, циклоолигомеров БД. Повышение концентрации исходных полимеров в реакционной среде позволяет подавить этот процесс. Показано, что замена Гр-1 на Гр-2 позволяет на порядок снизить количество вводимого катализатора для достижения сопоставимых степеней конверсии. Изучено влияние строения цепи сополимеров на их термические и кристаллические свойства.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 17-03-00596.

1. Ohishi T., Suyama K., Otsuka H., et al. // Polymer. 2015. V. 78. P. 145.
2. Gringolts M.L., Denisova Yu.I. et al. RSC Adv. 2015, 5, 316; Shandryuk G. A., Denisova Yu.I. et al. Eur. Polym. J. 2017, 86, 143.

Воспламенения ацетона за отраженными ударными волнами.

Назарова Н.В.^{1,2}, Медведев С.П., Смирнов В.Н.¹, Тереза А.М.¹

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

Изучение кинетического механизма воспламенения и горения ацетона обусловлено его высоким октановым числом, что делает перспективным его добавки в различные моторные топлива. В работе проведено экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование воспламенения стехиометрической смеси 1% ацетона с кислородом в аргоне за отраженными ударными волнами в диапазоне температуры 1300 – 1760 К при общей концентрации смеси $[M_{50}] \approx 10^{-5}$ моль/см³. Регистрация эмиссии проводилась одновременно по свечению электронно-возбужденного гидроксильного радикала OH^* ($\lambda = 308$ нм) и поглощению метильных радикалов CH_3 ($\lambda = 214.4$ нм и $\lambda = 216.5$ нм). Установлено, что время достижения максимума свечения OH^* хорошо согласуется с литературными данными и хорошо описывается имеющимися в литературе детальными кинетическими механизмами (ДКМ), включающими реакции с участием OH^* . В то же время, имеющиеся ДКМ предсказывают существенно различное поведение временных профилей CH_3 , как по форме, так и по амплитуде. Предложено возможное объяснение указанных расхождений.

**Растворение полиаминогликанов в водных средах. Влияние кислотности среды и молекулярной массы полимера на кинетику растворения.
Молекулярно-динамическое исследование**

Наумов В.С, Игнатов С.К.

Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

Производные аминозамещенных полигликанов, в частности хитозана (поли-N-ацетил-1,4-β-D-глюкопиранозамина-2), являются перспективными средствами инкапсулирования лекарственных средств для транспорта в организме, например, инсулина и других препаратов белковой природы. В то же время остаются дискуссионными вопросы о физико-химических константах и структуре таких полимеров в водных растворах. Экспериментальное изучение не может дать детального описания процесса растворения хитозана, поскольку он является смесью полимеров различной молекулярной массы и степени ацетилирования аминогрупп, получаемой из биологического сырья. Метод молекулярно-динамического моделирования (МД) позволяет исследовать структуру и поведение полимера на атомарном уровне в различных условиях, из первых принципов дать оценку физико-химическим константам. Молекулярная динамика дает возможность вывести значительно более простые закономерности изменения констант в зависимости от свойств полимера и среды. Был исследован процесс растворения нанокристалла хитозана, состоящего из 18 полностью деацетилированных молекул с молекулярной массой до 12.8 кДа в условиях различной кислотности среды. Кислотность среды определяет долю протонированных аминогрупп в полимере. Расчеты проведены в программе GROMACS с использованием силового поля 56A_{CARBO_CHT} [1]. Время расчетов до 240 нс, шаг 1 фс, NVT-ансамбль, температура 300К, термостат Берндсена. Рассчитаны коэффициенты диффузии полимера в растворитель и вязкость растворов хитозана, дана математическая оценка влияния степени протонирования аминогрупп и молекулярной массы на кинетику растворения, проанализировано влияние системы водородных связей внутри кристалла на растворение полимера, определены расчетные вискозиметрические константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Полученные данные хорошо согласуются с известными экспериментальными результатами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-33-00721, №-17-03-00912).

[1] Naumov, V.S. & Ignatov, S.K. J Mol Model (2017) 23: 244

Математическое моделирование безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек

Невидимов А.В.¹, Кременец В.А.², Разумов В.Ф.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют большой интерес как уникальные люминофоры, для которых возможно одновременное достижение ряда практически важных характеристик: высокие коэффициенты экстинкции в широкой спектральной области, высокая фотостабильность, узкая полоса люминесценции, возможность существенного изменения положения полосы люминесценции путём изменения размера частиц. Эти свойства делают ККТ перспективными для применения в различных областях. При этом ККТ используют в виде плотноупакованных слоёв или нанокластеров, оптические свойства которых могут существенно меняться в силу эффекта безызлучательного переноса энергии между отдельными ККТ. Однако интерпретация получаемых экспериментально данных об этом переносе существенно затруднена необходимостью учёта множества одновременно действующих факторов. Поэтому актуальным является исследование люминесцентных свойств нанокластеров ККТ с помощью компьютерного моделирования.

В данной работе была написана специальная компьютерная программа для расчёта люминесцентных свойств нанокластеров ККТ, позволяющая независимо друг от друга изучить влияние различных факторов, как-то: полидисперсность синтезированных частиц, неоднородное уширение спектров индивидуальных частиц, эффект мерцающей люминесценции, роль стабилизирующего лиганда и окружающего растворителя, соотношение частиц различного размера и состава, сила взаимодействия ККТ, а также способ облучения нанокластера — импульсный или статический. С помощью этой программы были изучены люминесцентные свойства нанокластеров ККТ CdSe и получены некоторые новые теоретические зависимости. Например, была установлена квадратичная зависимость стоксового сдвига в спектре люминесценции ККТ одного среднего размера от их дисперсии по размерам. Некоторые зависимости удалось проверить экспериментально.

Часть расчётов была проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [1]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01426).

1. Воеводин Вл.В. И др. // Открытые системы. 2012. 7. С. 36-39.

Квантово-химическое моделирование адсорбции различных аминов на поверхности коллоидных квантовых точек CdSe и ZnS

Невидимов А.В., Невидимова А.Г., Разумов В.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой новый класс люминофоров, оптические свойства которых выгодно отличаются от свойств объёмного полупроводника или органического молекулярного люминофора — ККТ термически стабильны в широком диапазоне температур, а их свойствами можно управлять путём простого изменения размера. Особый интерес представляет возможность дополнительного варьирования оптических свойств ККТ через образование гибридных наноструктур с молекулами органических люминофоров. В таких системах квантовая точка за счёт большого сечения поглощения выступает в роли светособирающей антенны, а органический краситель несёт функциональную нагрузку, определяющую прямое назначение системы. Формирование комплексов «ККТ-краситель» осуществляется при адсорбции молекул красителя на поверхности квантовой точки. Данная работа посвящена квантово-химическому изучению адсорбции молекул красителей, обладающих разными функциональными аминогруппами, на поверхности ККТ селенида кадмия и сульфида цинка. Были рассмотрены следующие аминогруппы: алкиламин, фениламин, пиридин, бензиламин. Коллоидные квантовые точки имели различный размер — от одного катиона кадмия (цинка) до агрегата из нескольких фрагментов CdSe (ZnS). В качестве критериев оценки выступали распределение зарядов между атомами Cd (Zn) и N, расстояние между этими атомами.

Для моделирования был использован пакет квантовой химии PC GAMESS (Firefly) [1]. Часть расчётов была проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [2]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01426).

1. PC GAMESS <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
2. Воеводин Вл.В. И др. // Открытые системы. 2012. 7. С. 36-39.

Дегградация комплексонов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения

Никольский В.М.¹, Смирнова Т.И.², Новикова Л.А.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь,

²Тверская государственная сельскохозяйственная академия, Тверь

До 80% широко распространенной этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) после применения накапливается в мировом океане и поэтому считается одним из наиболее опасных антропогенных загрязнителей.

Нами создан ряд экологически безопасных биологически активных комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК), изучены их химические, технологические, потребительские свойства и запатентован ряд направлений по замене экологически вредной ЭДТА на новые экологически безопасные КПЯК, которые после применения под действием солнечного света быстро распадаются на усвояемые растениями соединения.

Изучена степень деструкции КПЯК (этилендиаминдиантарной – ЭДДЯК, иминодиантарной – ИДЯК, диаминциклогександиантарной - ДЦГДЯК) и ЭДТА под действием УФ излучения, установлен качественный состав продуктов их разложения. Методом одномерной восходящей хроматографии на бумаге с применением в качестве растворителя смеси бутанола-1, уксусной кислоты и воды в соотношении 4:1:1 в присутствии «свидетелей» определяли аминокислотный состав продуктов фотодеструкции исследованных комплексонов.

Таблица. Деструкция комплексонов при 60-минутной экспозиции в УФ излучении ($T = 22 \pm 10$ С, $pH = 5,6$), где ω – остаточная массовая доля хеланта по отношению к исходной.

Комплексон	Исходная концентрация комплексона (М/л)	ω хеланта после УФ облучения в % от исходного количества	$\Delta\omega$ хеланта после УФ облучения в % от исходного количества
ЭДТА	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$99,56 \pm 0,03$	0,44
ЭДДЯК	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$90,01 \pm 0,21$	9,99
ИДЯК	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$82,60 \pm 0,20$	17,40
ДЦГДЯК	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$84,24 \pm 0,26$	15,76

Обнаруженные продукты распада КПЯК (аминокислоты, карбоновые кислоты, ионы аммония) нетоксичны для природы и могут успешно поглощаться растениями и микроорганизмами из почвы и водных сред.

Сравнительный анализ ИК спектров комплексонов и продуктов их деструкции показал, что в процессе облучения протекают процессы декарбоксилирования и дезаминирования.

Полимерный комплексообразующий сорбент высокой сорбционной емкости

Волчкова Е.С., Никольский В.М.

Тверской государственной университет, Тверь

Использование комплексообразующих сорбентов для извлечения и разделения ионов металлов в динамических условиях привлекает внимание исследователей многих отраслей науки и техники. Преимущество комплексообразующих сорбентов заключается в их способности осуществлять отделение s^1 -, s^2 -ионов и р-металлов от d- и f- металлов, для которых характерно донорно-акцепторное взаимодействие с функциональными группами сорбентов. Наибольшее распространение имеют комплексообразующие сорбенты на основе слабосшитых сополимеров стирола и дивинилбензола с иммобилизованной иминодиуксусной кислотой или с подобными аминокарбоксильными лигандами. Сорбенты на основе иминодиуксусной кислоты (тридентатный лиганд) марок TSK-Gel Chelate-5PW и Iminodiacetic acid Polyol 100 выпускаются в Германии (TosoHaas, Serva) и Диасорб ИДК в России (БиоХимМак). У промышленных сорбентов низкая сорбционная емкость из-за того, что комплексон – иминодиуксусная кислота имеет невысокую дентатность, равную трем (две карбоксильные и одна аминная группировки). Проблема увеличения сорбционной емкости комплексообразующих сорбентов по отношению к металлам может быть решена путем увеличения дентатности комплексообразующего агента прививаемого к полимерной матрице, например, путем прививки двух молекул бромантарной кислоты к активированной поверхности матрицы по аминогруппам. В результате образуется сорбент, у которого комплексообразующим агентом является пришитый пятидентатный лиганд - иминодиянтарная кислота. Этот процесс легко осуществим в связи с тем, что в галоидокислотах атом галогена чрезвычайно склонен к реакциям обмена

Эффективность нового сорбента определяется тем, что у закрепленного лиганда ИДЯК, благодаря высокой гидролитической и окислительно-восстановительной устойчивости образуются комплексы с металлами в нейтральной и кислой средах, причем строение ИДЯК и её высокая дентатность (четыре карбоксильных и одна аминная группировки) обеспечивают в кислой и нейтральной средах образование строго стехиометрических комплексов с соотношением $Me : L = 1:1$.

В патенте РФ №2585020 на «Способ получения комплексообразующего сорбента» изложен способ формирования высокодентатных комплексообразующих активных центров непосредственно на полимерной основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Свойства стационарного уравнения Дирака в импульсном представлении и решение задачи об электро́не в поле ядер молекулы

Новосадов Б.К.

ГЕОХИ РАН, г. Москва

Получено интегральное уравнение Дирака, в котором собственные функции кинематической матрицы Дирака использованы для преобразования уравнения к новому виду. Таким образом спиновая матрица электрона становится множителем кулоновского ядра интегрального оператора, давая спиновую базисную систему для решения уравнения Дирака с потенциалом ядер молекулы. В итоге точное решение задачи оказывается линейной комбинацией атомных спиноров, предельным случаем которой является решение в виде ЛКАО нерелятивистского уравнения Шрёдингера, полученное автором в 1976 г. Приводятся расчеты термов для двух- и трехатомных молекул.

Метод решения задачи об электро́не в многоцентровом кулоновском поле ядер уникален в том смысле, что отвечает полуэмпирическому представлению о поведении электрона в кулоновском поле атомов молекулы, первоначально высказанному Малликеном, Герцбергом и др. в 30-х годах XX в. относительно простейшей двухатомной системы H_2^+ . В дальнейшем в 50-е годы метод ЛКАО был использован для сложных молекул и получил свое оформление в работах Рутана, которые позволили создать алгоритмическую базу для расчетной квантовой химии. Смешивание атомных орбиталей в линейную комбинацию представлялось как эвристический прием. Однако впоследствии в 70-е годы нами было получено замкнутое решение одноэлектронной задачи для уравнения Шрёдингера, которое доказало, что форма ЛКАО естественно представляет волновую функцию электрона. Особенностью точного решения является автоматическое вычисление параметров Слэтера в ходе решения уравнения Шрёдингера, которые определяют скорость экспоненциального спада волновой функции на больших расстояниях от ядер, и в то же время зависят от межъядерных расстояний, заставляя термы электрона плавно меняться при изменении геометрии ядерного каркаса.

Учет спиновых свойств электронов приводит к анализу решения уравнения Дирака для электрона в поле ядер молекулы. Первоначальная сложность задачи заключена в совместном учете релятивистской механики и клиффордовых проекций импульса электрона на оси координат. В нашем подходе удалось отмеченным выше приемом отнести спиновую часть оператора Дирака к ядру интегрального оператора кулоновского многоцентрового поля ядер, что позволило распространить метод ЛКАО для представления решения аналогичной релятивистской задачи со всеми полезными свойствами решения, обнаруженными в нерелятивистской модели. В качестве примеров мы предлагаем расчеты термов двух- и трехатомных систем при вариации геометрии положений ядер. Наш подход позволяет весьма просто строить так называемые диаграммы Уолша поведения термов при указанных вариациях.

Аддитивность свойств соединений: квантовомеханическая интерпретация

Орлов М.Ю.¹, Туровцев В.В.², Орлов Ю.Д.¹

¹ Тверской государственный университет, г. Тверь

² Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

Количественные корреляции «строение-свойство» до настоящего времени остаются важнейшим инструментом в наборе средств для оценки значений величин, описывающих многие свойства различных химических соединений. При этом, в рамках подходов, базирующихся на классической теории строения, успешно используется модель аддитивности, согласно которой значение экстенсивной характеристики для соединения складывается из соответствующих значений для фрагментов его составляющих. На этой основе было разработано большое количество конкретных методик, отличающихся различными способами фрагментации: по атомам, по связям, по взаимодействиям атомов, по группам атомов, и др. Среди них наибольшее развитие с точки зрения глубины проработки и широты охвата различных рядов соединений, получила аддитивно-групповая модель. Однако, в ней, как и в других, были выявлены ряды соединений, правилам аддитивности не подчиняющиеся. Это, как правило, соединения с сильно электроотрицательными заместителями, либо, сильно разветвленные соединения. В рамках классической теории данный феномен связывают с индуктивным и стерическим эффектами.

Строгое обоснование классической аддитивно-групповой модели, а также упомянутых выше эффектов было дано в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ). Авторами проведены расчеты QТАИМ-характеристик для широких классов органических молекул и радикалов. В результате были сформулированы правила корректной фрагментации соединений на группы, сформулированы критерии переносимости групп. Так же, на основании полученных данных по изменению электронного строения соединения при введении в алкильную цепь заместителя, в том числе электроотрицательного, при разветвлении цепи, или при удалении одного из атомов водорода (переход молекула – радикал) была введена количественная квантовомеханическая интерпретация индуктивного и стерического эффектов, указаны границы распространения индуктивного эффекта. Полученные результаты являются основой для дальнейшего развития аддитивно-групповой модели, интерес к которой не ослабевает, не смотря на бурное развитие квантовомеханических методов количественных расчетов свойств химических соединений.

Получение наночастиц оксида железа Fe_3O_4 и использование в роли катализатора в синтезе Фишера-Тропша

Пашалиев Б.Л.¹, Горшкова М.Ю.², Дементьева О.С.³

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИНХС РАН, Москва
3. ИНХС РАН, Москва

В последние годы интерес к изучению наноразмерных материалов в катализе существенно возрос, поскольку такой катализатор в силу малого размера частиц проявляет высокую активность. Катализаторами синтеза Фишера-Тропша являются металлы Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Pt [1, 2]. Железные катализаторы особенно интересны из-за широкого интервала рабочих температур (до 320-350°C), возможности получения в продуктах синтеза значительного количества олефинов, а также их невысокой стоимости [3].

В настоящей работе был изучен катализатор на основе наночастиц (НЧ) Fe_3O_4 , полученный методом химического соосаждения (образец №1). НЧ Fe_3O_4 по данным метода магнитометрии являются суперпарамагнетиками и имеют размер кристаллитов 6-8 нм, определенный РФА. Синтез Фишера-Тропша проводился при следующих условиях: $T=260-320^\circ\text{C}$, $\Delta T=25^\circ\text{C}$, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$, скорость подачи 10л/ч. Показано, что увеличение температуры приводит к повышению активности катализатора и его селективности по жидким углеводородам, но при этом уменьшается выход этой фракции. Высокая активность катализатора сохраняется при снижении содержания Fe в системе от 0,5 г до 0,125 г, при этом его селективность по целевым продуктам синтеза увеличивается, а конверсия CO уменьшается с 77 до 40%. При низкой концентрации активного компонента - 0,125 г наблюдался сдвиг активности катализатора в сторону больших температур. Для изучения влияния способа получения НЧ катализатора на его поведение в синтезе Фишера-Тропша был исследован катализатор на основе НЧ железа, полученный методом капельного термолиза (образец №2). Показано, что образец №1 обеспечивал конверсию CO и выход жидких углеводородов выше, чем образец №2 при равном содержании железа (0,5 г). Селективность продуктов C5+ на единицу конверсии CO была выше при использовании катализатора №2.

Литература

- [1] Фальбе Ю. Химические вещества из угля. М., Химия, 1980 г.
- [2] Лачугин И. Г., Шевцов А. П., Маринченко А. Г. «GTL-производство: основы и перспективы. Обзор» // Финансово-промышленная корпорация «Космос-Нефть-Газ» 2011 г.
- [3] Крылова А.Ю. «Продукты синтеза Фишера-Тропша» // Химия твердого топлива, 2014, №1, с.23-46

Влияние метода приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на усиление сигнала ЯМР в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом

*Покочуева Е.В.^{1,2}, Буруева Д.Б.^{1,2}, Ковтунова Л.М.^{2,3}, Бухтияров В.И.³,
Ковтунов К.В.^{1,2}, Коптюг И.В.^{1,2}*

1. МТЦ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИК СО РАН, Новосибирск

Индукцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) – это один из методов гиперполяризации, применяемых для усиления сигнала ЯМР. ИППЯ основывается на введении параводорода в реакцию каталитического гидрирования. Однако, эффекты ИППЯ наблюдаются только в случае реализации пути парного присоединения водорода – то есть два атома из одной молекулы параводорода должны войти в состав одной и той же молекулы продукта реакции гидрирования с нарушением магнитной эквивалентности. При использовании гетерогенных катализаторов лучшие доли парного присоединения демонстрируют катализаторы на основе родия.

В данной работе исследовалось влияние метода приготовления катализаторов Rh/TiO₂ на их активность и селективность к парному присоединению водорода в реакциях гидрирования пропина и 1,3-бутадиена. Было обнаружено, что поведение катализаторов отличается для разных субстратов. Так, в гидрировании пропина большинство катализаторов оказались неактивными, в то время как в гидрировании 1,3-бутадиена катализаторы проявили достаточную активность. Установлено, что катализаторы, приготовленные из раствора нитрата родия, более активны и демонстрируют более высокие доли парного присоединения.

При повышении температуры предварительного прокаливания катализаторов наблюдалось снижение конверсии и уменьшение дисперсности катализаторов. С другой стороны, изображения, полученные методом ПЭМ, не указывают на изменение размера частиц металла. При этом по спектрам РФЭС наблюдается уменьшение соотношения Rh/Ti, что позволяет говорить о наличии взаимодействия между носителем и активным компонентом. Данный факт находит отражение в селективности катализаторов к парному присоединению – катализаторы, прокаленные при 600°C, демонстрировали более высокие доли парного присоединения.

Был найден оптимальный катализатор, обеспечивающий усиление сигнала ¹H ЯМР бутана в ~200 раз, что соответствует наблюдаемому уровню поляризации в 6%. Данные значения являются максимальными на данный момент для таких катализаторов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-03-00407 А и № 17-54-33037 ОНКО_а.

Смещение граничных размеров активности наночастиц

Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж.
Национальный университет Узбекистана, Ташкент

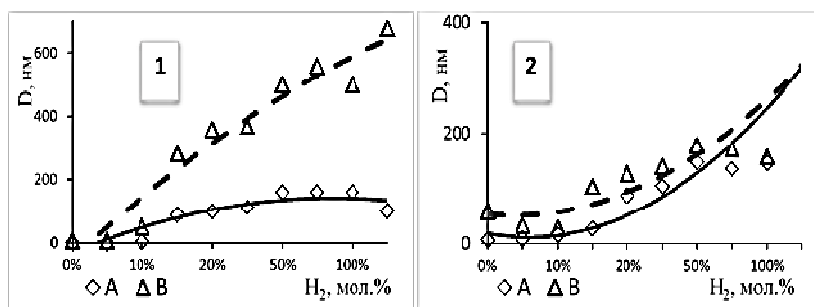
Определение отчетливой границы между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием является главным вопросом при изучении нанокристаллов. Предложена математическая модель - "Модель покраски шаров", позволяющая определить размерные границы, в рамках которых наночастицы проявляют специфические свойства.

С целью выявить, влияют ли различия в структуре матрицы-носителя на граничные размеры активных наночастиц, изучались чувствительные к структуре поверхности палладийсодержащие наносистемы, нанесенные на активированные углеродные волокнистые маты (УВМ): Карбопон-Актив (Светлогорск) и «Мтилон-М» (Москва). Априори представляется наиболее вероятным, что активными являются частицы с одними и теми же размерами независимо от природы носителя особенно если в качестве носителя используются химически инертные материалы.

Регулированием параметров синтеза получены серии по 100 образцов для каждого УВМ, отличающиеся средними размерами частиц и их дисперсией; испытаны на каталитическую активность в импульсном режиме в реакции окисления СО при 298 К. Учитывая, что реакция носит автокаталитический характер, скорость ее, а значит – и каталитическая активность образцов являются функцией продолжительности процесса: по этой причине представлены начальная скорость и начальные значения активности. Полученные данные, вопреки ожиданиям, однозначно свидетельствуют о том, что природа носителя оказывает существенное влияние на граничные размеры активных фракций.

У нанокатализаторов на Карбопоне наблюдается не только смещение активности в сторону частиц с меньшим диаметром, но и значительное сужение интервала диаметров, в пределах которого наночастицы сохраняют

Рис.1. Нижняя (А) и верхняя (В) границы размеров активности наночастиц. 1 – Мтилон, 2 – Карбопон.



акт
ивн
ост
ь
(Ри
сун
ок
1).

Возможно, УВМ выполняют роль темплатной матрицы. Прекурсоры имеют разную степень химической однородности. Мтилон-М производился на основе привитого сополимера акрилонитрила (до 50%) к вискозе, в то время как Карбопон-Актив производится на основе вязкой технической нити, т.е. более однороден химически.

Устойчивость нефтей при их смешении по данным динамического рассеяния света

Рзаев Ю.Р.¹, Исмаилов Э.Г.²

1. Научно-Технический Центр «Шарг», Баку
2. Институт нефтехимических процессов НАН АР, Баку

Добываемая из залежи нефть представляет собой коллоид сложного состава, характерной особенностью которой является высокая склонность к ассоциации и агрегированию асфальтен -содержащих частиц [1]. Склонность к агрегированию тяжелых компонентов нефти приводит к их выпадению, что создает проблемы при ее хранении, транспортировке и т.п. Для поддержания агрегативной устойчивости системы с заданной дисперсностью и концентрацией дисперсной фазы, в основном, используют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В настоящем докладе приведены результаты исследования методом динамического рассеяния света [2] в сочетании с измерениями вязкости и плотности в интервале температур 278-333К нефтей ряда месторождений Азербайджана, различающихся по составу и физико-химическим показателям, и их смесей. Приведены результаты воздействия различных по природе ПАВ на спектры ДРС. Исследованы устойчивость нефтей и их смесей в зависимости от состава нефтей, от дозировки вводимых ПАВ, их влияние на порог выпадения отложений, возникающих при смешении нефтей, на происходящие под воздействием присадки изменения в характеристиках нефтяных смесей в докритической (устойчивой) области, после которой начинается выпадение отложений. Показано, что содержание и распределение по размеру частиц коллоидной дисперсной системы зависят от природы и концентрации вводимого ПАВ. Построены кривые зависимости интенсивности ДРС от содержания вводимой ПАВ; выявлены кинетические особенности изменения интенсивности ДРС в зависимости от времени хранения при комнатной температуре и температуры измерения. Исследованы кинетические особенности от состава смесей, соотношения компонентов, изменения во времени устойчивости нефтей и их смесей при различных соотношениях смешиваемых нефтей, взаимные влияния содержащихся в них асфальтеновых, смолистых и парафиновых веществ на устойчивость коллоида.

Литература

1. Fundamentals and Applications By E. Y. Sheu and O. C. Mullins. Plenum Press, New York, 1995, 236 p.
2. Paridar S., Solaimany Nazar A., Karimi Y. Experimental evaluation of asphalt tene dispersants performance using dynamic light scattering// J. of Petroleum Science and Engineering, 2018, Vol. 163, P. 570-575

Строение и свойства биметаллических катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования

*Ростовщикова Т.Н.¹, Голубина Е.В.¹, Тарханова И.Г.¹, Брыждин А.А.¹,
Маслаков К.И.¹, Локтева Е.С.¹, Николаев С.А.¹, Кожевин В.М.²,
Гуревич С.А.², Явсин Д.А.²*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Лазерное электродиспергирование (ЛЭД) позволяет получать «корочковые» катализаторы, которые по строению, адсорбционным и каталитическим свойствам отличаются от обычных нанесенных катализаторов. Метод ЛЭД использовали ранее для синтеза биметаллических катализаторов путем последовательного осаждения наночастиц Ni и Au на поверхность Al_2O_3 . В данной работе для получения биметаллических NiPd и NiW катализаторов на $\gamma-Al_2O_3$, ВОПГ и Сибуните использовали мишени из сплава $Ni_{0.65}Pd_{0.35}$ или спрессованной смеси порошков $W_{0.70}Ni_{0.30}$. В силу того, что все нанесенные металлические частицы находятся на внешней поверхности носителя, состав и структуру образцов со столь низким содержанием металлов (0.005-0.007 вес. %) удастся анализировать методами ПЭМ (ЭДА) и РФЭС. Установлено, что металлы равномерно распределены по поверхности носителя в виде отдельных частиц размером около 1 нм и 4-7 нм для NiPd и NiW образцов, соответственно; причем места локализации каждой пары металлов совпадают, а их соотношение близко к составу исходной мишени. Доля состояний M^0 и $M^{\delta+}$ зависит от природы металла и носителя и отличается от значений для аналогичных монометаллических образцов. Взаимодействие нанесенных методом ЛЭД металлов с оксидом алюминия и углеродными носителями проявляется в образовании поверхностных структур типа шпинелей и карбидов.

Возможность использования биметаллических ЛЭД катализаторов продемонстрирована на примерах реакций гидрирования и окисления ряда субстратов. NiPd катализаторы на оксиде алюминия и сибуните активны в гидрировании фенилацетилена и хлорбензола, а также в окислении монооксида углерода кислородом. Образцы NiW/ Al_2O_3 катализируют окисление тиафена и дибензотиафена пероксидом водорода до серной кислоты и сульфена, соответственно. Конверсии исходных реагентов во всех изученных процессах сопоставимы или превосходят значения, полученные на известных катализаторах со значительно большими содержаниями металлов (до нескольких %), причем высокая активность сохраняется при многократном использовании катализаторов. Предложенный подход открывает новые возможности создания высокоактивных и стабильных катализаторов для технологически важных процессов очистки и переработки углеводородного сырья.

Полимер-металлоксидные наноконпозиты: синтез, свойства и применение в экоинженерии

О.Н. Рузимурадов, Ж.Турсунбоев, Х.Абдукаюмов, Х. Мусаев, Х.И. Акбаров
Тушинский политехнический университет в г.Ташкенте, Ташкент

Последнее время большое значение для получения полимер-неорганических наноструктурных материалов имеет одностадийный золь-гель процесс, т.к. он открывает новые перспективы для получения каталитических материалов с высокой чистотой и гомогенностью, позволяет проводить различные химические процессы при низкой температуре и при этом вводить в реакционную систему оксиды различных переходных металлов. Получение пористых материалов и их применение дают возможности создания новых видов материалов с улучшенными свойствами и решения проблем, связанных с охраной окружающей среды. Это ярко выражается при очистке сточных вод с применением наноструктурных материалов в промышленном объеме.

Нами на протяжении ряда лет проводятся научные работы, посвященные получению пористых материалов, применяя методов пропитки и суспендирования для получения эффективных адсорбент/катализаторов. В процессе работы был выявлен также ряд факторов, определяющих характер взаимодействий, совместимость систем катализатор-реагент. Получены гибридные полимер-металлоксидные наноструктурные материалы, которые применяются в фотокаталитической деградации органических соединений, являющихся основными загрязняющими веществ сточных вод. Предлагаемые наноконпозитные системы получены с использованием одностадийного золь-гель синтеза из многокомпонентных предшественников, состоящих из органической фазы (синтетические и / или природные полимеры), из неорганической фазы и структурно-направляющих агентов, необходимых для морфологического контроля.

В работе будут представлены следующие аспекты исследований: (а) потенциал использования фотоактивных оксидов металлов/PDC (Polymer-derived ceramics) гибридных наноматериалов; (б) удобные методы получения фотокаталитических наноконпозитов на основе диоксида титана, стабильные и активные в видимой области (Visible-light active) спектра; (с) фотодegradация различных органических загрязнителей в присутствии фотокаталитических наноконпозитов под действиями УФ и Видимого света.

Работа выполняется в рамках научных проектов БФ-7-012 «Молекулярный дизайн функционализированных пористых материалов нового поколения на основе металлоксидных и оксидных наноконпозитных систем» и ПЗ-20170926279 «Разработка технологии получения наноструктурированных катализаторов».

Изучение вибронных взаимодействий в катионах органических молекул с участием нескольких электронных состояний

Скитневская А.Д.¹, Григоричева Э.К.¹, Трофимов А.Б.^{1,2}

1. ФГБОУ ВО ИГУ, Иркутск

2. ИрИХ им. А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск

Вибронные взаимодействия характерны для катион-радикальных состояний многих органических молекул, где они наиболее ярко проявляются в виде нарушений регулярной колебательной структуры фотоэлектронных линий. На примере катион-радикалов пиридина и *цис*-1,2-дихлорэтилена нами при использовании теоретических методов изучен случай вибронного взаимодействия с участием трех попарно связанных близлежащих состояний (2A_1 , 2A_2 , 2B_1).

Моделирование вибронно-связанных поверхностей потенциальной энергии и ядерной динамики проводилось с использованием формализма модельных вибронных гамильтонианов в диабатическом электронном базисе [1]. Параметризация моделей осуществлялась относительно данных высокоуровневых квантовохимических расчетов по методам CC3 и OVGf. Необходимые характеристики основного состояния систем (нормальные моды и частоты гармонических колебаний) были рассчитаны на уровне метода MP2. В моделях учитывались наиболее активные при ионизации полносимметричные (a_1) и неполносимметричные связывающие (a_2 , b_1 , b_2) колебательные моды. В соответствии с полученными результатами в катион-радикалах пиридина и *цис*-1,2-дихлорэтилена имеются низко лежащие конические пересечения поверхностей потенциальной энергии, что приводит к нарушению адиабатического приближения для состояний D_1 и D_2 . Колебательные уровни основного состояния D_0 , расположенные ниже конического пересечения D_0 и D_1 могут быть частично описаны в рамках адиабатического приближения, где наблюдаемые возбуждения неполносимметричных мод становятся возможными благодаря наличию вибронного взаимодействия с выше лежащими состояниями. Уровни энергии состояний D_1 и D_2 лежат в области неадиабатической ядерной динамики, что проявляется в сложной бесструктурной форме наблюдаемой спектральной огибающей. Использованная вибронная модель позволила на хорошем качественном уровне воспроизвести и интерпретировать особенности фотоэлектронных спектров рассматриваемых в работе молекул. Полученные результаты указывают на распространенность вибронных эффектов с участием нескольких электронных состояний в катион-радикалах органических молекул

Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки РФ № 4.1671.2017/4.6

[1] H. Koppel, W. Domcke and L.S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys.- 1984.- Vol. 57.- P 59.

Фотоэлектронные процессы на границах раздела α -Si / Si и полиэлектродит/ α -Si, определяющие эффективность адсорбции полиэлектродита

Стецюра С.В., Козловский А.В.
СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

Адсорбция полиэтиленimina (ПЭИ – катионный полиэлектродит) и/или глюкозооксидазы (GOx – анионный полиэлектродит) проводилась на поверхность монокристаллического кремния (с-Si, $\rho = 4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с нанометровым покрытием из слоя негидрогенизированного аморфного кремния (α -Si, $\rho = 1,2 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) шероховатостью около 1 нм. Наличие высокоомного гладкого α -Si на поверхности фоточувствительного с-Si представляется перспективным для повышения эффективности адсорбции, управляемой световым потоком, поглощаемым на границе раздела с-Si/ α -Si. Это связано с тем, что α -Si приводит на границе изотипного гетероперехода с-Si/ α -Si к эффективному разделению неравновесных носителей заряда (НЗ), генерируемых в с-Si, и более высокой скорости рекомбинации НЗ на поверхности структуры с-Si/ α -Si.

Следствием наличия высокой концентрации изолированных оборванных связей (ОС) в α -Si являются слабая чувствительность α -Si к легированию (в том числе к «фотолегированию») и долговременная релаксация фотопроводимости. Известно, что образование комплексов близких ОС способствует достаточно быстрому возвращению α -Si к равновесному состоянию. Преобладание изолированных ОС или их комплексов в α -Si зависит от заряда ОС и от близости их расположения. В нашей работе показано, что наличие монокристаллического Si n- или p-типа под слоем α -Si и направление поля в области пространственного заряда на границе с-Si/ α -Si способствует преобладающему существованию изолированных ОС или их комплексов. Также нами экспериментально получено и теоретически обосновано важное значение для процессов фотостимулированной адсорбции толщины пленки α -Si, заряда электронных состояний на границах раздела, заряда и толщины слоя ПЭИ, который в биосенсорных структурах наносят перед слоем фермента (GOx) для достижения лучшей его иммобилизации в нативном состоянии [1].

В связи с особенностями электронных процессов в структуре с-Si/ α -Si возможна предварительная (до погружения в раствор) фотостимуляция, в результате которой происходит перезарядка поверхностных электронных состояний, сохраняющаяся длительное время, и локальное изменение адсорбционных свойств освещаемой поверхности кремниевой подложки.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] S. V. Stetsyura, A. V. Kozlowski, I. V. Malyar // Technical Physics Letters, 2017, V. 43 (3), P. 376-379.

Роль ионных пар в гидрировании алкенов и алкинов в растворах гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия

Столяров И.П.

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва

Гетерометаллические ацетатные комплексы палладия используются в качестве прекурсоров для приготовления нанесенных биметаллических катализаторов гидрирования и гидроочистки алкенов. При восстановлении этих комплексов в мягких условиях образуются интерметаллиды или сплавы, отличающиеся высокой однородностью и дисперсностью. Не в последнюю очередь это связано с тем, что структурная единица в молекулах гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия представляет собой «китайский фонарик» $M(\mu\text{-OCOR})_4\text{Pd}$ с коротким расстоянием $M\cdots\text{Pd}$, а ацетатные мостики легко удаляются.

Наличие в молекуле комплекса близко расположенных атомов разных металлов обеспечивает разнообразие свойств и реакционной способности таких соединений. Например, в гомогенных каталитических реакциях окисления органических субстратов в присутствии солей палладия и меди последние используют для реокисления восстановленных форм палладия под действием кислорода и ускорения каталитических процессов. Среди природных ферментов встречаются содержащие в активном центре атомы двух разных металлов. Это, очевидно, улучшает функционирование ферментов, ведь неэффективные варианты ферментативного катализа устраняются в ходе эволюции.

Карбоксилатные гетерометаллические комплексы палладия в отличие от ацетата палладия в растворах при 20°C, 1 атм катализируют реакции гидрирования алкенов и алкинов в гомогенных условиях, причем металлический палладий не образуется до окончания реакции. В то же время карбоксилаты палладия $\text{Pd}_3(\text{OCOR})_6$ в аналогичных условиях восстанавливаются до металла. Примечательно, что некоторые гетерометаллические комплексы проявляют на порядок более высокую активность по сравнению с ацетатом палладия и образующимся из него металлическим палладием: наиболее активны комплексы, содержащие галлий, индий и щелочноземельные металлы. Методами ЭСП и электроспрея МС установлено, что гетероядерные комплексы со структурой «китайского фонарика» в условиях катализа сохраняются далеко не всегда. В этих случаях каталитическая активность связана с образованием в полярных растворителях ионных пар $\text{Ga}(\text{OAc})^{2+} // \text{Pd}(\text{OAc})_4^{2-}$, $\text{In}(\text{OAc})^{2+} // \text{Pd}(\text{OAc})_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} // \text{Pd}(\text{OAc})_4^{2-}$ и др.

Electron-Acceptor and Electron-Donor Properties of Siral Based Catalysts on the Data of EPR Spectroscopy of Adsorbed Molecules

S.A.Suleymanova¹, S.N.Osmanova², E.H. Ismailov¹

1. Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku AZ1025, Azerbaijan
2. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan

The mesoporous Siral type materials with different SiO₂/Al₂O₃ ratios (1:1; 1:10 and 1:40) and modified with iron were used as catalyst for direct hydroxylation of phenol to dihydroxybenzenes in the presence of hydrogen peroxide. Until today the nature of active sites and the mechanism of this reaction are discussed [1,2].

In the present report the results of the study by EPR spectroscopy of adsorbed diphenylamine (C₆H₅-NH-C₆H₅) (DPA), nitrobenzene (NO₂-C₆H₅) (NB) molecules and nitroxide radicals (I-V) (NR) for determination of the amount and the force of electron-acceptor (EA) and electron-donor (ED) centres of these materials as a function of oxidative-reductive treatments at different temperature of the latter and interaction time of NR with oxides are given. The structures of the used NR are shown below.

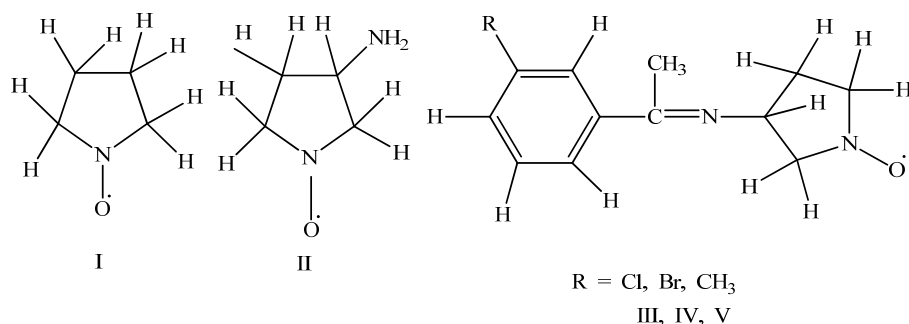


Figure 1. The structures of the used nitroxide radicals

Based on the analysis of the EPR spectra of adsorbed DPA, NB molecules and NR on Siral type oxides, the errors allowed in determining of the amount and force of EA and ED centers of the surface of oxide systems are discussed. It was studied the changes of the intensity and form of the EPR spectra of adsorbed DPA and NB, reactivity of these molecules, as a function of oxidative-reductive treatment of the samples and their transformation when interacted with the surface of oxides. It was shown the formation of stable at room and more higher temperature surface paramagnetic complexes during the adsorption of these NR onto the indicated above oxides. Based on the EPR spectra of NR adsorbed from benzene solutions onto the surface of catalysts, the amount of EA centers of the surface was determined and the nature of the complexes of adsorbed NR with the catalyst surface depending on the treatment conditions of the samples is studied.

Энергонасыщенные вещества: резонансная лазерная инициация и влияние нанодобавок

Тверьянович Ю.С.¹, Тверьянович А.С.¹, Илюшин М.А.², Аверьянов А.О.¹

¹ - СПбГУ, Санкт-Петербург

² - СПбГИ, Санкт-Петербург

Исследования по использованию лазеров для инициации энергонасыщенных веществ (ЭНВ) начались сразу после появления самих лазеров. При этом вопрос о соотношении длины волны излучения и оптических свойств ЭНВ обычно не подымался по ряду причин. Спектр разработанных лазеров был ограничен, а для практически важного применения следовало использовать массово производимые, недорогие, достаточно мощные и надежные лазеры. Основным механизмом инициации был локальный нагрев, необходимую эффективность которого можно достичь при различных длинах волн. Успехи, достигнутые в создании различных типов лазеров и в наноматериаловедении, привели к возникновению двух направлений исследования взаимодействия ЭНВ с лазерным излучением: резонансное воздействие на отдельные полосы поглощения ЭНВ и модификация ЭНВ наночастицами с особыми оптическими свойствами.

Резонансное воздействие лазерного излучения на ЭНВ может приводить, в зависимости от выбранной длины волны излучения, не только к снижению порога инициации ЭНВ, но и к их разложению без значительного выделения энергии и, соответственно, без детонации. В последнем случае открывается принципиальная возможность для дистанционной дезактивации ЭНВ. Кроме того, образующиеся низкомолекулярные, зачастую летучие фрагменты обладают более интенсивными и более разрешенными оптическими спектрами, что облегчает их дистанционное обнаружение.

Введение в состав ЭНВ нескольких процентов наночастиц с высоким показателем поглощения или преломления света позволяют в некоторых случаях снизить порог лазерной инициации ЭНВ на порядок. При этом перечисленные добавки не изменяют чувствительности ЭНВ к удару или нагреву, тем самым не изменяя безопасных условий обращения с ними.

В докладе рассмотрены работы по двум указанным направлениям и, в частности, исследования резонансного лазерного воздействия на нитротетрозолато-амминаты Со(III) как чистые, так и содержащие добавки различных модификаций углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-29-01056

Высокотемпературный пиролиз бензола

Агафонов Г.Л., Василик Н.Я., Тереза А.М.
ИХФ РАН, Москва.

Интерес к экспериментальному и теоретическому изучению высокотемпературного пиролиза бензола определяется тем, что он является простейшим ароматическим углеводородом. Установлено, что присутствуя во многих углеводородных топливах и в качестве промежуточного продукта крекинга природных углеводородов, бензол оказывает канцерогенное воздействие на продукты процессов горения и газохимии. К настоящему времени обнаружено большое расхождение не только в экспериментальных данных по пиролизу бензола, но и в результатах его численного моделирования посредством различных представленных в литературе детальных кинетических механизмов (ДКМ). В работе проведено численное моделирование высокотемпературного пиролиза бензола с использованием наиболее известных ДКМ и дан анализ основных каналов, определяющих этот процесс. Определены причины отличия результатов численного моделирования и предложены возможные объяснения экспериментальных расхождений по исследованию пиролиза бензола.

Жидкие активные среды для высокоэнергетических лазеров: проблемы и перспективы

Г.В. Тихонов, Е.А. Серёгина
АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск

Жидкие среды привлекательны для разработки мощных и высокоэнергетических источников лазерного излучения, прежде всего, возможностью создания лазерных элементов большого объема с большой плотностью активатора, отсутствием внутренних деформаций и эффективным охлаждением прокачкой лазерной среды через резонатор.

Ранее были изготовлены мощные низкопороговые лазерные системы с накачкой газоразрядными лампами неорганических лазерных жидкостей (НЛЖ) $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$, измерена инверсная населённость верхнего лазерного уровня Nd^{3+} при прямой ядерной накачке НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-BCl}_3\text{-Nd}^{3+}$. Установлены закономерности изменения свойств растворов $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$ (MCl_x – кислота Льюиса), активированных Nd^{3+} и $^{235}\text{UO}_2^{2+}$, от характеристик MCl_x и других условий синтеза.

В настоящее время НЛЖ, активированные не только Nd^{3+} , но и Yb^{3+} , рассматриваются в качестве активных сред для создания мощных прокачных лазеров с диодной накачкой [1]. Получены экспериментальные данные о растворимости соединений Yb(III) в $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$, $\text{SOCl}_2\text{-MCl}_x$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3$ (MCl_x – кислота Льюиса). Рассмотрено влияние растворителя, вида MCl_x и исходного соединения Yb(III) на штарковское расщепление основного и возбуждённого состояний Yb^{3+} , на спектрально-люминесцентные и лазерные характеристики жидких сред. Найдены условия синтеза и впервые изготовлены образцы жидких лазерно-активных сред с требуемыми концентрацией $[\text{Yb}^{3+}] > 0.2$ моль/л и квантовым выходом люминесценции Yb^{3+} $\eta > 0.5$. В области $\lambda = 980 - 1040$ нм линейный коэффициент усиления излучения НЛЖ $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ существенно превосходит коэффициент поглощения. Такие НЛЖ перспективны для создания перестраиваемых по длинам волн жидкостных лазеров с диодной накачкой. Для коммерческого использования лазеров требуется создание новых малотоксичных жидких лазерных сред, активированных Nd^{3+} и Yb^{3+} , с максимальными поглощением на длины волны диодной накачки и сечением усиления излучения при минимальном сечении поглощения на длине волны лазерного перехода и с наибольшей эффективностью люминесценции Yb^{3+} .

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (проект 18-43-03200).

[1] *Тихонов Г.В. и др.* // Неорг. мат. 2017. Т. 53. № 10. С. 1122–1128.

Термодинамическое соотношение для фотолюминесценции

С.А. Товстун

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

В 1926 году Э.Г. Кеннард вывел соотношение для люминесцентных свойств произвольного люминофора в состоянии термодинамического равновесия $[1 + n(\lambda_1)]F_B(\lambda_1)F(\lambda_1, \lambda_2) = [1 + n(\lambda_2)]F_B(\lambda_2)F(\lambda_2, \lambda_1)$, где $n(\lambda)$ – среднее число заполнения одной фотонной моды с длиной волны λ в соответствии со статистикой Бозе–Эйнштейна, $F_B(\lambda)$ – спектр равновесного теплового излучения, $F(\lambda_1, \lambda_2)$ – интенсивность фотолюминесценции при возбуждении на длине волны λ_1 и наблюдении на длине волны λ_2 , $F_B(\lambda)$ и $F(\lambda_1, \lambda_2)$ нормированы на количество фотонов в единичном интервале длин волн [1]. Для оптического диапазона и температур, не сильно выше комнатной, это соотношение может быть с очень хорошей точностью записано в более простом виде: $\ln[(\lambda\lambda_0)^4 PL(\lambda; \lambda_0)/PLE(\lambda; \lambda_0)] = (1/\lambda_0 - 1/\lambda)hc/(k_B T)$, где $PL(\lambda; \lambda_0)$ – спектр фотолюминесценции при возбуждении на длине волны λ_0 , $PLE(\lambda; \lambda_0)$ – спектр возбуждения фотолюминесценции при наблюдении на длине волны λ_0 , T – абсолютная температура, h – постоянная Планка, c – скорость света, k_B – постоянная Больцмана. Несмотря на очевидный фундаментальный характер этого соотношения Кеннарда, оно осталось незамеченным научным сообществом (в отличие от другого, менее общего, соотношения Кеннарда, известного как соотношение Кеннарда–Степанова, связывающего спектр фотолюминесценции со спектром поглощения для люминофоров, спектр фотолюминесценции и квантовый выход которых не зависят от длины волны возбуждения). В нашей недавней работе мы обратили внимание на соотношение Кеннарда: дали ему более общее термодинамическое доказательство, расширили во временную область, показав инвариантность кинетики спада фотолюминесценции относительно перестановки длин волн возбуждения и наблюдения при импульсном возбуждении, провели экспериментальную проверку на коллоидных квантовых точках фосфида индия с оболочкой сульфида цинка [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01426).

Литература:

1. E.H. Kennard // Phys. Rev., 1918, V. 11, P. 29–38.
2. S.A. Tovstun, V.F. Razumov, M.G. Spirin, E.G. Martyanova, S.B. Brichkin // J. Lumin., 2017. V. 190. P. 436–442.

Влияние цинка на структуру и свойства катализаторов Pt/Mg(Zn)AlO_x, полученных на основе слоистых двойных гидроксидов

Трубина С.В.¹, Эренбург С.Б.^{1,2}, Бельская О.Б.^{3,4}, Зайковский В.И.⁵, Лихолобов В.А.^{3,4}, Бухтияров В.И.⁵

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск
2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск
3. ИППУ СО РАН, Омск
4. Омский Государственный Технический Университет, Омск
5. ИК СО РАН, Новосибирск

Использование смешанных оксидов, полученных при термообработке алюмомагниевого слоистых двойных гидроксидов (СДГ), в качестве носителей неокислотного типа для платиновых катализаторов обеспечивает высокую стабильность катализаторов в условиях закоксовывания и окислительно-восстановительных обработок. Поэтому одним из перспективных направлений использования таких катализаторов являются высокотемпературные реакции дегидрирования алканов. В последнее время особое внимание уделяется носителям на основе СДГ, в которых катионы алюминия или магния частично заменены катионами других элементов (например, Zn²⁺), способными не только влиять на характеристики носителя (текстурные параметры, кислотно-основные свойства), но и модифицировать свойства платины.

Выполнен синтез СДГ с общей формулой $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}mH_2O$, где M - металл и A –анион,, содержащих катионы Al³⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ с соотношением Zn/(Mg+Zn)=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0. На основе данного типа носителей были получены платиновые катализаторы неокислотного типа Pt/Mg(Zn)AlO_x.

С использованием методов ПЭМ, РФЭС, EXAFS исследован процесс формирования частиц нанесенной платины, ее дисперсность и электронное состояние. Исследовано влияние доли цинка на фазовый состав СДГ, а также на структурные параметры, текстурные характеристики и кислотно-основные свойства соответствующих смешанных оксидов. Показана возможность образования биметаллических PtZn-частиц, строение которых и степень взаимодействия с носителем зависят от содержания цинка в его составе. Показано, что присутствие атомов цинка в окружении платины приводит к уменьшению размеров частиц активного металла и стабилизирует платину в активном металлическом состоянии, которое обеспечивает высокую активность катализатора в реакции дегидрирования пропана.

Модель расчета термодинамических свойств веществ в ангармоническом приближении

Туровцев В.В.^{1,2}, Емельяненко В.Н.³, Орлов Ю.Д.¹

1. ТвГУ, Тверь, Россия
2. ТвГМУ, Тверь, Россия
3. Университет г. Росток, Росток, Германия

Термодинамические свойства необходимы при производстве веществ, создании и оптимизации современных химических технологий. Стандартной расчетной моделью в рамках статистической физики и квантовой химии является модель «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» (RRHO). Нами, исходя из требований к точности воспроизведения термодинамических свойств в широком температурном интервале, используется другая модель - «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор» (RRAO).

В основе RRAO лежат два положения – это представление колебательной энергии ангармонического осциллятора в виде ряда Данхема и учет вкладов движений большой амплитуды в явном виде [1, 2]. Вклад поступательного и вращательного движений при заданном количестве значащих цифр и нормальной температуре (а также и при более высоких температурах) в RRHO и RRAO учитывается точно. Вклад электронной энергии современными квантовохимическими методами для соединений с более чем 10 атомами вычисляется с огромной погрешностью и требует эмпирических поправок.

Определение ангармонических постоянных ряда Данхема методом колебательной теории возмущений второго порядка в квартичном силовом поле (VPT2 QFF) часто приводит к физически ничтожным положительным диагональным матричным элементам. Расчет же всех матричных величин по известным данным не представляется возможным. В модели RRAO недиагональными элементами матрицы ангармонических постоянных пренебрегают, а диагональные постоянные находят из двух совокупностей – ангармонических и гармонических частот. В качестве ангармонических частот могут использоваться либо экспериментальные, либо масштабированные гармонические частоты.

1. Туровцев В. В., Орлов М. Ю., Орлов Ю. Д. Решение торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида. Амплитуда вероятности и плотность вероятности // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 2. С. 207-215.

Туровцев В. В., Каплунов И. А., Орлов Ю. Д. Задача внутреннего вращения в химической физике // XXIX Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе. 17 – 28 сентября 2017. С. 32.

Соносцинтилляционная активация люминесценции суспензий солей лантанидов в бензоле, толуоле и п-ксилоле

Тухбатуллин А.А.¹, Бурангулова Н.Ф.², Абдрахманов А.М.¹, Шарипов Г.Л.¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

²Башкирский государственный университет, г. Уфа

Свечение при сонолизе органических триболоминесцентных суспензий была обнаружена недавно [1]. Позднее, люминесценция, возникающая вследствие деструкции микрочастиц кристаллов суспензий под воздействием кавитационных ударных волн – сонотриболоминесценция (СТЛ) была продемонстрирована на примерах суспензий неорганических кристаллов [2, 3]. Основным отличием данного способа возбуждения свечения является то, что в спектрах регистрируются также интенсивные атомные и молекулярные линии, которые не наблюдаются при обычной триболоминесценции кристаллов и сонолюминесценции растворителей.

С учетом этих результатов в настоящей работе продолжены исследования и проведены эксперименты по сонолизу суспензий кристаллов солей лантанидов с регистрацией свечения в ароматических углеводородах (бензол, толуол, п-ксилол) во время их ультразвуковой обработки (частота 22 кГц). В спектрах СТЛ исследованных суспензий наблюдается свечение ионов Ln^{3+} , тогда как свечение молекул N_2 , легко регистрируемое при триболоминесценции на воздухе, во время СТЛ суспензий в ароматических углеводородах не удалось зарегистрировать. Однако, в УФ области спектра (260-320 нм) при СТЛ впервые зарегистрированы интенсивные полосы свечения молекул бензола, толуола и п-ксилола, совпадающие с полосами в их спектрах фото- и радиолюминесценции. При сонолюминесценции этих углеводородов данные полосы не наблюдаются.

На основе сравнительных исследований фото-, радио-, и сонотриболоминесценции бензола, толуола и п-ксилола с добавками известного органического сцинтиллятора п-терфенила сделан вывод о том что, при СТЛ аналогично радиолу, образуются заряженные частицы, ответственные за возбуждения и участвующие в процессе механохимических реакций разложения углеводородов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 17-42-020200.

1. Eddingsaas N.C., Suslick K.S. Nature 2006, 444, 163.
2. Sharipov G.L., et. al. Tech. Phys. Lett. 2009, 35, 452-455.
3. Virot M. et. al. J. Phys. Chem. C. 2012, 116, 15493-15499.

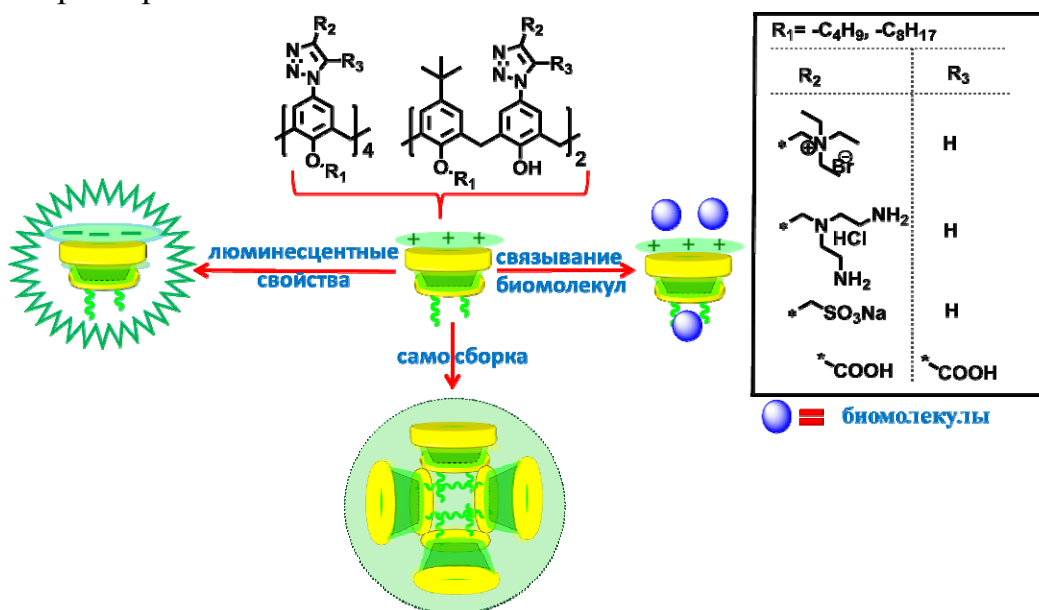
Новые амфифильные производные каликс[4]аренов с катионными и анионными головными группами: синтез и изучение агрегационных свойств.

Фатыхова Г.А.¹, Макаров Е.Г.¹, Бурилов В.А.¹, Миронова Д.А.¹,
Антипин И.С.^{1,2}, Соловьева С.Е.^{1,2}

1. ФГАОУ ВО «КФУ» Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань
2. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Каликс[4]арены представляют собой циклические олигомеры, полученные конденсацией фенола и формальдегида в присутствии основания. Наличие нескольких реакционных центров позволяет вводить в молекулу каликсаарена функциональные группы различной природы. На сегодняшний день производные каликсааренов применяются в качестве рецепторов, катализаторов, в медицине, биохимии и во многих других отраслях науки.

В результате данной работы была разработана методика получения азидсодержащих производных каликс[4]аренов, которые могут служить прекурсорами для получения амфифильных молекул через Cu(I)-катализируемую реакцию азид-алкинового присоединения. На основе азидсодержащих макроциклов был получен ряд триазолсодержащих водорастворимых соединений на каликсаареновой платформе с различными рецепторными группами. Так же были исследованы некоторые физико-химические свойства новых соединений. Было обнаружено, что соединения с полиаминными фрагментами способны селективно связывать молекулы АДФ и АТФ, в то время как соединения с карбоксильными группами обладают люминесцентными свойствами и могут выступать в роли люминесцентных сенсоров при связывании с гостями.



Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

Гидридные комплексы никеля и палладия в каталитических реакциях формирования и разрыва С-С-связи

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

Российский технологический университет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва

Гидридные комплексы никеля и палладия участвуют во многих каталитических процессах в качестве интермедиатов. Такие комплексы достаточно лабильны и их трудно зафиксировать прямыми физико-химическими методами. Тем не менее, их существование косвенно подтверждено в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации и полимеризации алкенов и алкинов, димеризации и аллилирования норборнадиена (НБД). Решение проблемы регулируемого переноса водорода является важным инструментом для осуществления селективных каталитических синтезов.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации, аллилирования и гидроаллилирования НБД и норборненов показана возможность регулируемого влияния на скорость и селективность различного уровня. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, имеющие гидридную, а в ряде случаев, парамагнитную природу. Установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

Вероятно, при формировании парамагнитных комплексов никеля существенную роль также играют гидриды. Экспериментально доказано их наличие в реакционной системе. В то же время наблюдаемые спектры ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Вероятно, парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом π, σ -комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni (I). Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут в каталитической димеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный процесс, вероятно, незначителен. Выполнено квантово-химическое моделирование никель- и палладий-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 18-13-00415).

Радиационно-стимулированные процессы в гетерофазной фоточувствительной структуре под действием излучений различной природы

Стецюра С.В., Харитонова П.Г., Маляр И.В.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Под действием электронного и γ – облучений в полупроводниковых фоточувствительных материалах типа А2В6 наблюдается деградация их характеристик и высокая фотоутомляемость. Одним из перспективных материалов этого типа является CdS, часто используемый при создании фотоэлементов, солнечных батарей и структур электронной техники. Было показано [1], что повысить радиационную стойкость CdS при сохранении фоточувствительности можно путем модификации поверхности и приповерхностного слоя CdS, создав органическое покрытие с наноразмерными свинецсодержащими кластерами. Один из способов получения структур «полупроводник - свинецсодержащее покрытие» - это перенос свинецсодержащего монослоя арахиновой кислоты на поверхность фоточувствительной пленки CdS по методу Ленгмюра-Шеффера без последующего высокотемпературного отжига. Арахидовая кислота применяется для структурной организации металла в монослое, а размер и плотность кластеров зависят от концентрации металла и pH субфазы. Формирование свинецсодержащего монослоя проводилось на поверхности водного раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 10^{-3} моль/л при pH раствора 8. Показано, что при сушке полученной структуры при температурах 100°C и выше начинается активное образование фазы PbS и радиационная стойкость пленок CdS увеличивалась на порядок.

Показано, что повышение радиационной стойкости происходит в результате геттерирования точечных радиационных дефектов в узкозонную фазу PbS за счет потенциального рельефа гетерофазного полупроводника и механизмов радиационно-стимулированной диффузии (РСД). Для того, чтобы сток дефектов в фазу PbS был эффективным, расстояние между включениями PbS должно обеспечивать смыкание областей пространственного заряда гетероперехода в CdS. Показано, что расстояние между наноразмерными фазами PbS не должно превышать 2 мкм. За счет различия коэффициентов РСД (10^{-29} м²/с в PbS, 10^{-14} м²/с в CdS.) дефекты, образованные в пленке CdS, активно диффундируют к поверхности, и, попав в ОПЗ, захватываются включениями PbS.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант №16-08-00524_а).

[1] С.В. Стецюра, Е.Г. Глуховской, А.В. Козловский, И.В.Маляр // ЖТФ, 2015, Т. 85, вып. 5, С. 116-122.

Электропроводность пленок, состоящих из наночастиц, без омических потерь

Коростелев Д.А., Сергеев В.О., Соколов А.А., Харламов В.Ф.
Орловский госуниверситет, г. Орел

Исследована проводимость пленок, состоящих из сферических наночастиц оксидов металлов, насыщенных атомами водорода. Обнаружено: под действием электрического поля пленки переходят в метастабильное состояние поляризации, в котором их дифференциальное электрическое сопротивление равно нулю при токе $J \geq 0$. Установлено, что при этом переходе изменение энергии Гиббса пленки равно нулю. Электроны перемещаются между частицами порошка самосогласованно. Поэтому омические потери в пленке отсутствуют. Вследствие этого электрический ток в анизотропной пленке не может разрушить ее метастабильное состояние поляризации.

В опытах использовали порошки, состоящие из частиц оксида алюминия и (или) частиц никеля с оксидными пленками NiO на их поверхности. Частицы порошков имели форму шара со средним диаметром 100 нм. Толщина слоя частиц порошка, осажденных на подложку, составляла 10 мкм. Измеряли вольтамперную характеристику (ВАХ) слоя частиц. Предварительно выдержанные в плазме водорода, под действием напряжения $U = U^* = (3 - 12)$ В пленки переходят из непроводящего состояния в проводящее состояние. В проводящем состоянии напряжение на слое порошка мало ($U = U_p \ll U^*$) и не зависит от силы тока J в цепи ($U_p = \text{const.}$), то есть дифференциальное сопротивление пленки dU/dJ равно нулю, если $J \geq 0$. Смена полярности приложенного к электродам напряжения приводит к переходу пленки в непроводящее состояние. Изменение длительности выдержки пленок в плазме водорода или уменьшение толщины пленки сопровождается изменением формы ВАХ, при этом $dU/dJ \neq 0$.

В результате перехода электрона из одной наночастицы в другую между ними возникает разность потенциалов $\Delta\varphi = 2e/c = e/(\pi\epsilon_0 d) = 0.06$ В, где c – электрическая емкость частицы порошка. Это влияет на движение электронов между частицами. Поэтому под действием сильного поля возникает самосогласованное движение электронов между частицами пленки. Остаточная поляризация пленки обеспечивает сохранение этого самосогласованного движения электронов, независимо от силы тока. Для разрушения состояния остаточной поляризации пленки необходима энергия $W = C(U_p)^2/2 < 10^{-13}$ Дж, где C - емкость пленки. При мощности тока в пленке $JU_p = 0.03$ Дж/с этого разрушения не происходит. Поэтому омические потери в пленке отсутствуют, что соответствует выделению теплоты, равной JU_p , на границе пленки и анода. Это следствие ограничения, налагаемого принципом минимума производства энтропии Пригожина на стационарный, необратимый процесс электрического тока в пленке при внешних условиях, препятствующих достижению пленкой равновесного состояния.

Долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, нестабильные относительно первого триплета

Хатымова Л.З., Кинзябулатов Р.Р., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

Образование долгоживущих отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), с временем жизни относительно автоотщепления электрона большим, чем 10^{-6} с, в процессах резонансного захвата электронов молекулами –распространенное явление, если электроны, присоединяющиеся к молекуле, обладают нулевой кинетической энергией ($E_{эл} = 0$), а сама молекула характеризуется положительным сродством к электрону. Тогда ОМИ образуются в основном электронном состоянии по хорошо известному механизму колебательно-возбужденного фешбаховского резонанса. В то же время, в некоторых соединениях долгоживущие ионы образуются при $E_{эл} > 0$, что является своего рода аномалией. Как правило, это происходит при $E_{эл}$ меньших, чем энергия первого триплета материнской молекулы ($E(T_1)$), и большое время жизни ОМИ в этом случае объясняется переходом ОМИ в состояние с мультиплетностью квартета (4 ОМИ) и спиновым запретом, который препятствует быстрому выбросу электрона из 4 ОМИ ввиду того, что 4 ОМИ может распасться в этом случае только в молекулу основного электронного состояния, для чего необходима инверсия спина одного из «собственных» электронов 4 ОМИ при заполнении электронной вакансии на одной из занятых молекулярных орбиталей (ЗМО) [1]. Однако, иногда аномалия наблюдается при $E_{эл} > E(T_1)$, и механизм задержки автоотщепления электрона в этом случае требует выяснения. В настоящей работе предпринята попытка установить причины, лежащие в основе этого эффекта задержанного распада ОМИ, которые, как можно предполагать, связаны с симметрией состояния иона, обусловленной его электронной конфигурацией. Для установления последней в работе применялся комплекс экспериментальных и расчетных (DFT) методов. Помимо масс-спектрометрии отрицательных ионов, использовались данные фотоэлектронной спектроскопии и УФ спектроскопии оптического поглощения и люминесценции, которые обеспечивают необходимые для решения задачи данные по электронному строению материнской молекулы как основного, так и электронно-возбужденных триплетных и синглетных состояний [2].

¹ Работа поддержана РФФИ, проект № 17-42-020643

1. O.G. Khvostenko, G.M. Tuimedov. Rapid Comm. Mass Spectrom. v.20, 2006, p.3699-3708.

O.G. Khvostenko, R.R. Kinzyabulatov, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin // J. Phys. Chem. A., v. 121, 2017, p. 7349–7355.

Электронно-возбужденные фешбаховские резонансы при резонансном захвате электронов молекулами

Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Лукин В.Г., Цеплин Е.Е.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

При облучении молекул в высоком вакууме пучком медленных монокинетизированных электронов с варьируемой энергией ($E_{эл} = 0 - 15$ эВ) при некоторых значениях $E_{эл}$ наблюдается процесс резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами с образованием отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) в каком-то одном, определенном электронном состоянии в каждом резонансном максимуме. Считается, что в максимуме при $E_{эл} = 0$ (если таковой имеется в спектре данного соединения) ОМИ образуются в основном состоянии в соответствии с хорошо изученным механизмом. При $E_{эл} > 0$, ионы характеризуются тем или иным электронно-возбужденным состоянием, и определение последнего всегда представляло собой значительную проблему. Один из способов ее решения был найден уфимской группой, который состоит в использовании данных по электронному строению нейтральной молекулы, материнской по отношению к ОМИ, в ее основном и электронно-возбужденных состояниях, данных, получаемых с помощью фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), УФ спектроскопии (УФС) и спектроскопии потери энергии (СПЭ). Сравнение энергий $E_{эл}$, при которых регистрируются резонансные максимумы ОМИ, с энергиями ионизации из ФЭС [1], триплетов и синглетов из УФС и СПЭ [2,3] показало, что между спектральными характеристиками этих методов существуют корреляции, которые указывают на ряд важных характеристик процессов РЗЭ. В частности, корреляция между ФЭС и РЗЭ, наблюдавшаяся многими авторами вслед за работой [1], привела к выводу о существовании низкоэнергетичных электронно-возбужденных фешбаховских резонансов, что важно для понимания механизмов образования долгоживущих ОМИ. В то же время, правомочность указанной корреляции до сих пор базировалась только на эмпирических наблюдениях. В настоящей работе корреляция представлена новыми примерами и впервые получила обоснование по результатам квантово-химических расчетов.

1. О.Г. Хвостенко, Б.Г. Зыков, Н.Л. Асфандиаров, В.И. Хвостенко, С.Н. Денисенко, Г.В. Шустов, Р.Г. Костяновский. Хим. Физ. № 10, 1985, с.1366-1373.
2. O.G. Khvostenko, V.G. Lukin, G.M. Tuimedov, L.Z. Khatymova, R.R. Kinzyabulatov, E.E. Tseplin. Electr. Spectr. Rel. Phenom. v.199, 2015, p.1–9.
3. O.G. Khvostenko, R.R. Kinzyabulatov, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin. J. Phys. Chem. A. v.121, 2017, p.7349–7355.

Молекулярное моделирование флуоресцентных белков на основе флавина и его производных

Хренова М.Г.^{1,2}, Метелешко Ю.И.¹, Немухин А.В.^{1,3}

1. МГУ, химический факультет, Москва
2. ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва
3. ИБХФ РАН, Москва

На сегодняшний день флуоресцентные белки широко применяются в различных научных и прикладных сферах. С их помощью окрашивают ткани организмов и органеллы клеток, их присоединяют к другим белкам для отслеживания путей распространения и мест накопления; также их используют в качестве флуоресцентных сенсоров. Наиболее широкое распространение получили зеленый флуоресцентный белок GFP и его аналоги. Альтернативой являются флуоресцентные белки с флавином в качестве хромофора, полученные из LOV домена и лишенные ряда недостатков, присущих GFP-подобным белкам.

В докладе будут представлены результаты разработки новых флуоресцентных белков с флавиновым хромофором и его аналогами на основе LOV домена, обладающие новыми спектральными свойствами по сравнению с изученными экспериментально вариантами.

В работе использовался метод молекулярной динамики для исследования стабильности получаемых структур при поиске новых мутантных форм белка. Далее применялся комбинированный метод квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) для модельных систем, состоящих из хромофора, белка и сольватной оболочки для поиска равновесных геометрических конфигураций. Спектральные свойства оценивались расчетом вертикальных энергий $S_{0,\min}-S_1$ и $S_{1,\min}-S_0$ переходов методами XMCQDPT2, SOS-CIS(D), TDDFT.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01051).

Роль «геометрического фактора» в наблюдении углового распределения интенсивности критической опалесценции CO₂.

Ю.А. Чайкина.
ИХФ РАН, Москва

В 2008 г. в работе [1] впервые была проведена спекл - спектроскопия малоуглового релеевского рассеянию света критическим CO₂, результаты которой не совпали ни с одним из известных к настоящему времени результатов о развитии критической опалесценции. Авторы [1] исключили многократное рассеяние как причину наблюдаемых ими особенностей, и предположили, что их развитие может быть связано с нестационарными условиями эксперимента. Это предположение было проверено в работе [2], однако полученный в [2] результат не объясняет эффектов [1].

Еще одна особенность эксперимента [1] – регистрация интенсивности рассеяния линейным ПЗС- приемником с размером пикселя 8 мкм. В данной работе проверяем предположение о том, что эффекты [1] наблюдаются, когда характерный масштаб пространственной корреляции критических флуктуаций плотности достигает и превышает этот размер.

Как и в [2], критический CO₂ рассматривался как молекулярную среду, интенсивность релеевского рассеяния вычисляем теми же приемами, что и в [2]. Показано, что при должной расшифровке результаты спекл - интерферометрии критической опалесценции могут рассматриваться как прямое измерение характерного масштаба пространственных корреляционных эффектов в критическом CO₂.

1. *Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.М., Баграташвили В.Н.* СКФ-ТП. 2008, №3. С.30.
2. *Чайкина Ю.А.* СКФ-ТП. 2017. Т.12. №4. С.48.

Гомогенное окисление алканов: дизайн каталитических систем, окислители, механизмы

Чепайкин Е.Г.¹, Безрученко А.П.¹, Менчикова Г.Н.¹, Гехман А.Е.²
¹ИСМАН им. А.Г. Мержанова, Черноголовка
²ИОНХРАН им. Н.С. Курнакова, Москва

Парциальное окисление метана и других алканов, открытое А.Е. Шиловым с сотр. [1], до сих пор остаётся актуальной проблемой каталитической химии [2]. Можно выделить два основных подхода к дизайну каталитических систем.

А. Связь С–Н алкана активируется в координационной сфере комплекса металла с образованием связи металл–алкил, выходом протона в среду и сохранением степени окисления металла А [1,2]. Металл–алкильный комплекс затем окисляется в продукты присутствующим в среде окислителем – Pt(IV) [1] или SO₃, NO₂ [2].

Б. Активация связи С–Н происходит на низковалентном комплексе в момент его координации с окислителем (ОГ, Cu(OOH)Cl) [3]. При этом степень окисления металла–катализатора увеличивается на 2, образуется связь металл–алкил, протон выходит в среду. Для своего действия такая система требует присутствия O₂ и восстановителя (СО). Это позволяет непрерывное генерирование низковалентной формы катализатора и окислителя. В другом варианте этого подхода алкан активируется на оксо- пероксо- или гидропероксокомплексе катализатора. В отличие от Адейтероводородный обмен алкана со средой не удаётся наблюдать, т.к. активация алкана происходит только под действием окислителя. Необходимость введения восстановителя позволяет считать этот подход биомиметическими. Рассмотрены вероятные схемы механизма обсуждаемых реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00336.

Литература

1. Н.Ф. Гольдшлегер, М.Б. Тябин, А.Е. Шилов, А.А. Штейнман, Ж.Физ. химии, 1969, 2174-2175.
2. N.J. Gunsalus, F. Koppaka, S.H. Park, S.M. Bischof, B.G. Hashiguchi, R.A. Periana, Chem. Rev., 2017, 117, 8521-8573.
3. E.G. Chepaikin, V.N. Borshch, J. Organomet. Chem., 2015, **793**, 78-92.

Превращение обводненных растворов этанола в присутствии цеолитсодержащего Pd-Zn/MFI/Al₂O₃ катализатора

Чистяков А.В.^{1,2}, Жарова П.А.^{1,2}, Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Продукты микробиологического синтеза содержат разбавленные водные растворы органических субстратов, в которых содержание этанола не превышает 10-15%. Вследствие этого в технологии их выделения используется энергозатратная стадия ректификации. При этом энергозатратность процессов ректификации относится, главным образом, к получению высококонцентрированных субстратов. В этой связи представляется важной задачей изучение каталитических превращений обводненного этанола в углеводородные компоненты топлив и мономеров.

Обнаружено, что этанол в водных растворах в присутствии цеолитсодержащего катализатора превращается в широкий набор углеводородов, состоящих из фракций алканов и олефинов C₃-C₈ и ароматических углеводородов C₆-C₁₂. Важно отметить, что увеличение воды до 40% об. приводит к снижению образования газообразных продуктов и, главным образом, метана. Этот результат указывает, что присутствие паров воды снижает вклад процесса термоллиза органических субстратов. Другим важным результатом, является снижение выхода этан-этиленовой фракции газов, образующихся при дегидратации этанола и являющихся нецелевыми продуктами.

Неожиданный результат получен в экспериментах по изучению стабильности работы в присутствии 70% раствора этанола в воде. Установлено, что в ходе конверсии 95 %-го этанола катализатор стабильно работает в течении 20 ч, после чего его активность резко снижается, что выражается в уменьшении выхода алифатических и ароматических углеводородов C₃-C₁₀ с 90 до 8 мас.% и резком увеличении выхода этилена с 15 до 71 мас.%. При превращении обводненного этанола активность каталитической системы снижается не более чем на 10-15% после проведения эксперимента, по крайней мере, в течение 100 ч.

Возможность эффективной каталитической переработки разбавленных водных растворов этанола существенным образом упрощает технологию получения топливных компонентов и мономеров на базе возобновляемого сырья по схеме микробиологическая ферментация- мембранное концентрирование этанола- каталитическое превращение в энергоносители и ценные продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 16-14-00098.

Структурные особенности активных центров в каталитическом синтезе аммиака на поверхности металлов, сплавов и кластеров

Чолач А.Р.

ИК СО РАН, Новосибирск

Элементарные стадии гетерогенно-каталитической реакции подчиняются фундаментальным закономерностям теории химической связи, поэтому координационная ненасыщенность приповерхностных атомов может в той же степени влиять на их каталитическую активность, в которой валентная ненасыщенность определяет реакционную способность радикалов.

Каталитические центры M_n ($M = \text{Pt}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Re}; n = 1-5$) на основных гранях металлов охарактеризованы суммой координационной ненасыщенности их атомов Σ , по сравнению с атомами в объеме. Проведен расчет теплоты образования Q_N и гидрирования Q_{NH} атома азота, и оценена скорость W синтеза NH_3 на M_n центрах по соотношению Бренстеда-Эванса-Поляни-Семенова. Рассчитанные удельные активности отдельных граней металлов и специальных центров Fe-C_7 и Ru-B_5 находятся в согласии с литературными экспериментальными данными.

Противоположный ход линейных зависимостей $Q_N(\Sigma)$ и $Q_{NH}(\Sigma)$ определил наличие максимумов функций $W(\Sigma)$. Резонансные значения $\Sigma_{рез}$ обеспечивают наибольшую активность M_n центров, но геометрически не доступны на гладких гранях. В частности, $\Sigma_{рез} = 39.3$ и 1.7 для Pt_3 и Ru_3 , и $\Sigma_{рез} = 45.2$ и -9.6 для Pt_4 и Ru_4 центров, тогда как грани представлены целочисленными $\Sigma = 5-13$ и $8-20$ для M_3 и M_4 центров, соответственно. В предположении того, что эффективный катализатор должен обладать M_n центрами с близкими значениями Σ и $\Sigma_{рез}$, проведены аналогичные расчеты для сплавов и кластеров. Показано, что каталитическая активность M_3 и M_4 центров на поверхности двойных сплавов $(\text{Ru}, \text{Re})_\delta\text{-(Pt, Ir, Rh)}_{1-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) выше, чем на исходных металлах. Синергетический эффект обусловлен взаимной компенсацией недоступно высоких и низких $\Sigma_{рез}$ у компонентов сплава. Активность равнозначных каталитических центров в кластерах M_n ($M = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Rh}; n = 4, 5, 11$) и Pt_3Re в $\sim 10-10^3$ выше, чем на гладких гранях, благодаря высокой координационной ненасыщенности атомов в кластерах и приближением Σ для их M_n центров – к резонансным значениям.

Активность произвольного каталитического центра M_n определяется, в целом, его термодинамическими свойствами, которые зависят не только от химического состава, но и от локальной структуры центра. Установленная взаимосвязь каталитической активности с координационным окружением активного центра, вероятно, носит общий характер и может быть полезна при создании многокомпонентных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-03-00049) и в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Окисление 3-пиколина в никотиновую кислоту в условиях микроволнового нагрева на оксидных ванадий-титановых катализаторах

Шутилов А.А.^{1,2}, Алькаева Е.М.³, Зенковец Г.А.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГТУ, Новосибирск
3. Fordham University, New York

Одностадийное гетерогенное окисление 3-пиколина воздухом при 250-270 °С на оксидных ванадий-титановых катализаторах является наиболее чистым способом получения никотиновой кислоты (витамин В₃). Замена традиционного нагрева (ТН) на СВЧ-микроволновый нагрев (МВ) представляется интересным, поскольку микроволновое облучение позволяет передавать энергию непосредственно в реакционную систему, а не через другие среды, что способствует уменьшению времени протекания реакции при меньшем потреблении энергии.

Целью данной работы является исследование влияния МВ на процесс гетерогенного окисления 3-пиколина на оксидных V₂O₅ и V-Ti-O катализаторах различного химического состава.

Катализаторы V₂O₅ и V-Ti-O получали распылительной сушкой суспензии оксалата ванадила и TiO₂ (анатаз) с последующей сушкой и прокаливанием при 450 °С на воздухе. Для нагрева реакционной системы использовалась микроволновая система «Discover» с опцией «Open vessel» (CEM Corporation). Для сравнения эксперименты также проводились в условиях традиционного нагрева в обычной электрической печи (ТН). Под воздействием обоих источников энергии (ТН и МВ), ванадиевые и ванадий-титановые катализаторы производят одни и те же продукты реакции: никотиновую кислоту, 3-пиридинкарбальдегид, 3-цианопиридин и СО₂. При ТН V-Ti-O катализаторы более активны, чем V₂O₅. Под воздействием МВ нагрева с увеличением содержания оксида ванадия в V-Ti-O катализаторах скорость превращения 3-пиколина возрастает и наиболее активным становится чистый V₂O₅. При этом, во всех катализаторах также наблюдается и значительное увеличение селективности по 3-пиколину. Различное поведение катализаторов при МВ и ТН обусловлено различием температурных профилей в частицах катализаторов с различным содержанием оксида ванадия. Из-за специфического распределения температуры кислород решетки в диэлектрическом оксиде ванадия становится более подвижным, индуцируя более высокую скорость окисления 3-пиколина до никотиновой кислоты.

Применение МВ энергии в исследуемой реакции имеет несколько преимуществ: увеличивается активность и селективность ванадий-титановых катализаторов, тратится меньше энергии и создается оптимальный температурный профиль в частицах катализаторов, что создает положительный эффект для протекания реакции.

Кинетика спада быстрой флуоресценции в органических полупроводниках. Эффект миграции Т-экситонов.

А. И. Шушин

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва

Кинетика спада быстрой флуоресценции (СБФ) в органических полупроводниках, обусловленного распадом возбужденного синглетного состояния S_1 на пару триплетных (Т) экситонов, существенно зависит от процесса обратной ТТ-аннигиляции. Корректная интерпретация этого эффекта требует учета стохастической миграции Т-экситонов. Предложена обобщенная модель двух состояний (ОМДС), позволяющая интерпретировать проявление миграции в кинетике ТТ-аннигиляции и, таким образом, в кинетике распада S_1 -состояния (т.е. в кинетике СБФ). В ОМДС эффект миграции трактуется как результат переходов между [ТТ]-состоянием взаимодействующих экситонов (на малых Т-Т расстояниях) и [Т+Т]-состоянием мигрирующих экситонов (на больших Т-Т расстояниях). Обобщенная модель дала возможность с хорошей точностью описать эффект миграции в различных моделях: континуальной диффузии (в жидкостях и аморфных твердых средах) и прыжковой миграции (в упорядоченных кристаллических средах). Модель позволила также аналитически оценить проявление анизотропии миграции, и локального взаимодействия Т-экситонов в кинетике СБФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 44.01 №0082-2018-0005 («Химические науки и науки о материалах. Фундаментальные основы химии. Фемтохимия»), регистрационный номер: АААА-А18-118020690203-8; Тема 45.22 №0082-2018-0003 («Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными электрическими и магнитными свойствами»), регистрационный номер: АААА-А18-118012390045-2) и при финансовой поддержке РФФИ (научный проект № 16-03-00052а).

Исследование особенностей микроструктуры и электронного строения многослойных гетеросистем с квантовыми точками Ge/Si, легированными Mn

*С.Б. Эренбург^{1,2}, С.В. Трубина¹, В.А. Зиновьев³, А.В. Двуреченский³,
П.А. Кучинская³, К.О. Квашина^{4,5}*

1 ИНХ СО РАН, Новосибирск

2 ИЯФ СО РАН, Новосибирск

3 ИФП СО РАН, Новосибирск

4 ESRF, Grenoble, France

5 HZDR, Institute of Resource Ecology, Dresden, Germany

На сегодняшний день в научной литературе представлено несколько примеров успешного синтеза самоорганизованных разбавленных магнитных квантовых точек, легированных Mn, с ферромагнитным порядком выше комнатной температуры. Подобные системы весьма перспективны при решении ряда задач современной микроэлектроники.

В рамках методов XAFS спектроскопии: EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) и XANES (X-ray absorption near-edge structure) впервые проведен сравнительный анализ микроструктуры образцов разбавленных растворов Mn в квантовых точках Ge в кремниевой матрице, полученных в результате облучения ионами Mn⁺. Из анализа GeK EXAFS спектров определено заметное присутствие Mn в первой сфере окружения Ge. Таким образом, для подобных систем впервые обнаружены и охарактеризованы непосредственные контакты атомов германия и марганца.

Впервые проведено исследование особенностей микроструктуры и элементного состава многослойных систем Ge/Si, содержащих КТ, полученных методом одновременной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) Ge и Mn при различных условиях синтеза, в частности, с разным содержанием примеси Mn. Из анализа GeK EXAFS спектров определены координационные числа и межатомные расстояния, во всех образцах обнаружено интенсивное перемешивание атомов Ge, Si и Mn. Установлены корреляции величин координационных чисел Si и Mn в сфере окружения Ge с количеством марганца в КТ, а также с температурой, при которой были выращены квантовые точки и с другими условиями синтеза. Для подобных систем впервые обнаружены и охарактеризованы непосредственные контакты атомов германия с атомами марганца.

Спектры XAFS получены на канале BM20 Европейского Центра СИ (ESRF) в Гренобле, и на канале 8 ЦКП СИ ИЯФ СО РАН.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №16-02-00175 и №16-02-00397)

Исследование адсорбентов очистки газов риформинга от HCl синтезированных на основе вторичного сырья

Юнусов М.П., Сайидов У.Х., Насуллаев Х.А.

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,
Ташкент, Узбекистан.

Адсорбционный и адсорбционно-хемосорбционный механизмы предпочтительны для глубокой (от миллиардных долей до нескольких миллионных долей) селективной очистки газов от низкоконцентрированных примесей. К этой категории можно отнести адсорбционную очистку газов риформинга, которую в настоящее время осуществляют с помощью адсорбента SAS 857 французской фирмы «Axens». Настоящая работа посвящена разработке технологии приготовления отечественного адсорбента HCl и других кислых газов, ориентированного на кондиционирование водородсодержащего газа риформинга – сырья для установки гидроочистки бензина и дизельного топлива на НПЗ.

Исследование физико-химических характеристик вероятных источников исходного сырья для приготовления адсорбента HCl (гранулированных ОААШ и импортных оксидов алюминия АН и F200) выявило, что среди изученных образцов текстура ОААШ, после соответствующей термохимической обработки, наиболее близка к импортным аналогам SAS-857 и AxTrap-860, а именно удельная поверхность в пределах 100-130 м²/г и широкопористая структура с эффективным радиусом пор около 6-7 нм.

При исследовании химического и фазового состава и поверхностных свойств коммерческих и отработанных алюмооксидных адсорбентов предложен новый научный подход к модифицированию гранул Al₂O₃, отработанных в процессе очистки раствора полиэтилена. Выявлены условия для формирования поверхностной фазы NaAl₁₁O₁₇, оптимальные как активного хемосорбента HCl так и H₂O при их различном соотношении.

Проведена сравнительная экспериментальная оценка адсорбционных свойств адсорбентов, полученных по разработанной технологии из отработанного Al₂O₃ и импортных оксидов алюминия с коммерческим адсорбентом HCl и H₂O на лабораторной пилотной установке при варьировании параметров процесса. Показано, что дешевый адсорбент на основе отработанного оксида алюминия лишь на 2-3 % уступает суммарной емкости HCl и H₂O импортному AxTrap 860, и вполне может быть рекомендован для его замены.

Стендовые доклады

Синтез высших алифатических нитрилов путем термического крекинга н-алканов в присутствии нитратов

Абрамова Д.С.^{1,2}, Дементьев К.И.¹, Ромазанова Д.А.^{1,2}, Хаджиев С.Н.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Перспективным подходом для переработки нефтяных остатков является применение концепции наногетерогенного катализа. Уменьшение размера частиц катализатора до размеров порядка молекул углеводородного сырья увеличивает его удельную поверхность, а значит и активность.

В настоящей работе проведен синтез нанодисперсных алюмосодержащих суспензий, распределенных в парафине марки П-2, представляющего собой техническую смесь н-алканов C₂₀-C₃₀. Суспензии получали методом капельного термоллиза при температуре 180-280 °С, в качестве прекурсора использовали нитрат алюминия. Размер частиц дисперсной фазы в полученных суспензиях изучали методом динамического лазерного светорассеяния. Качественный состав образцов изучали методом ИК-Фурье-спектрометрии. Состав жидких и газообразных продуктов термического крекинга определяли методами ГХ и ГХ/МС.

Все приготовленные системы характеризовались бимодальным распределением частиц по размерам в областях до 3 нм и более крупных до 300-500 нм. На ИК-спектрах наблюдались полосы при 880 см⁻¹ от связей Al-O в тетраэдрической конфигурации оксида алюминия, а также полосы в области 730 см⁻¹ от октаэдрической конфигурации оксида алюминия. Очень хорошо фиксировались полосы 1344 и 1040 см⁻¹, относящиеся к нитрат-иону, что говорит о неполном разложении исходного нитрата. Наблюдали также очень слабые полосы в области 1715 и 1580 см⁻¹, которые могут быть отнесены к карбоксильной группе и карбоксилат-иону соответственно.

После приготовления суспензий их подвергали термическому воздействию при температуре 350-400 °С в течение 6 ч. В продуктах реакции, помимо традиционных для каталитического крекинга н-алканов и α-олефинов наблюдали существенное количество нитрилов C₅-C₁₆ с концевой нитрильной группой – свыше 25 % в расчете на исходный азот. Интересно отметить, что образование нитрилов при термическом разложении наблюдали только в случае суспензий, полученных при температурах менее 200 °С. По всей видимости, в процессе синтеза суспензии происходит образование специфических комплексов с участием соединений алюминия и молекул н-алканов; наличие карбоксильных групп после синтеза свидетельствует о частичном окислении алканов.

Термодинамические свойства водорастворимых ацетатов целлюлозы и их композиций

Акбаров Х.И.¹, Рахманбердиев Г.Р.²

*Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека

**Ташкентский химико-технологический институт

Улучшение растворимости целлюлозы в воде при частичном замещении ее гидроксильных групп на другие функциональные группы обусловлено разрушением прочных водородных связей, блокирующих взаимодействие целлюлозы с водой. Растворимость производных целлюлозы зависит не только от количества, но и от свойств замещающей функциональной группы.

Смешанные эфиры целлюлозы имеют высокую сорбционную емкость в воде, а величина равновесной сорбции зависит от природы функциональной группы и уменьшается в ряду водорастворимая ацетометилцеллюлоза (ВАМЦ) > ацетофосфатцеллюлоза (ВАФЦ) > аминокетатцеллюлоза (ВААЦ) > водорастворимая ацетилцеллюлоза (ВРАЦ). Для всех изученных систем значения энергии Гиббса $\Delta G_i < 0$ и средней свободной энергии смешения $\Delta g^m < 0$, т.е. процесс сорбции воды протекает самопроизвольно. Однако, для аминокетата целлюлозы значение ΔG_i по сравнению с исходным водорастворимым ацетатом целлюлозы становится менее отрицательным, т.е. термодинамическое сродство к воде или его гидрофильность ухудшается. Введение в макромолекулы ацетилцеллюлозы фталильных и малеиновых групп значительно увеличивает ее сродство к воде. По-видимому, из-за относительно большего объема фталильных и малеиновых групп надмолекулярная структура ацетилцеллюлозы разрыхляется в большей степени, чем в случае замещения гидроксильных групп на аминные.

Как показали исследования, равновесный эффект взаимодействия воды со смешанными эфирами целлюлозы экзотермичен. Однако, для аминокетата целлюлозы наблюдалось разделение общего процесса взаимодействия с водой на эндо- и экзоэффекты, протекающие с последующим усилением экзоэффекта. Эндотермическая стадия, как правило, сопровождается разрывом водородных связей в целлюлозе при сорбции воды, экзотермическая – обусловлена сольватацией образовавшихся свободных ОН-групп. Изменение знаков теплового эффекта при взаимодействии ВААЦ с водой происходит, по-видимому, вследствие последовательности: сольватация – разрыв водородных связей – сольватация свободных полярных групп.

Концентрационная зависимость Δg^m свидетельствует о термодинамической устойчивости растворов. Значения ΔG_i исследуемых эфиров целлюлозы с водой отрицательны во всей области составов. На улучшение растворяющей способности воды для ВРАЦ с введением в него фталильных и малеиновых групп указывает увеличение отрицательных значений энергетической составляющей потенциала Гиббса и уменьшение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_{is} . Непосредственное применение

уравнения Флори-Хаггинса к эфирам целлюлозы показывает, что величина χ_{is} не является постоянной, а зависит от концентрации, особенно в начальный период сорбции. Вода является растворителем для исследуемых эфиров целлюлозы и значения χ_{is} должны лежать ниже 0,5, чего в действительности не наблюдается. Указанные изменения связаны с отклонением структуры реального раствора от принятой в исходной модели.

Следует отметить, что эфиры целлюлозы давно применяются в медицинской практике, в частности, при производстве лекарственных препаратов. Среди широкого класса водорастворимых эфиров целлюлозы ВРАЦ является хорошей основой для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия. Однако, термодинамическая совместимость белков с производными целлюлозы практически не исследована, отсутствуют экспериментальные данные о межмолекулярном взаимодействии между полимерными компонентами в таких смесях.

Наибольшую сорбционную способность имеют исходные образцы ВРАЦ и коллагена. Для смесей ВРАЦ-коллаген различных композиционных составов во всем интервале относительных давлений наблюдается низкая сорбционная способность. Значения Δg_{\max}^m принимают менее отрицательные значения по сравнению с исходными полимерами, что указывает на уменьшение взаимодействий полимер-растворитель и усиление межмакромолекулярных взаимодействий различной химической природы. Композиции принимают более высокие значения параметра χ_{is} , по сравнению с исходными ВРАЦ и коллагеном, что также указывает на ухудшение взаимодействия растворителя с различными композициями.

Система ВРАЦ-коллаген-вода при определенных соотношениях компонентов в отличие от исходных полимеров принимает отрицательные значения функции кластерообразования, свидетельствующие о хорошем взаимодействии молекул воды с композицией. Для систем ВРАЦ и ВРАЦ-коллаген при соотношении компонентов 1:1 изотерма является практически линейной во всей области относительных давлений. В соответствии с представлениями теории Де Бура и Цвикера это означает, что в указанном диапазоне активностей в ВРАЦ и ВРАЦ-коллаген 1:1 нет «свободной» воды, она вся сорбирована на активных группах полимеров. Это подтверждает результаты расчета кластерной функции.

Методом Тагер были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-полимер Δg_x , значения которых для всех составов смесей ВРАЦ-коллаген отрицательны, что свидетельствует об их термодинамической устойчивости. Во всем изученном интервале составов параметр Флори-Скотта χ_{12s} принимает отрицательные значения, что является подтверждением совместимости компонентов и однородности системы ВРАЦ-коллаген.

Дендримерные поликатионные пептиды - эффективные генные транспортеры

Андреев С.М, Кожихова К.В., Шиловский И.П., Тимофеева А.В., Гайсина А.Р., Шатилов А.А., Хаитов М.Р.

ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Синтетические катионные пептиды (КП) рассматриваются как перспективные препараты, претендующие на роль антибиотиков следующего поколения, а также как векторы для доставки генного материала в клетки. Почти неограниченные возможности архитектурного дизайна КП (линейные, циклические и дендримерные структуры) очень привлекательны для исследователей в этой области. Дендримерные катионные пептиды (ДКП), как относительно новое направление, имеют существенные преимущества в качестве транспортеров олигонуклеотидов, поскольку содержат не природные ϵ -амидные связи, значительно увеличивающие их устойчивость к протеолизу, а также обладают гораздо меньшей цитотоксичностью по сравнению с линейными пептидами. Это особенно важно, если иметь в виду их применение как стимуляторов трансфекции в генной терапии, подавления экспрессии нежелательных генов.

В развитии этого направления нами была синтезирована коллекция из 20 КП, включая линейные пептиды, липопептиды и ДКП. Их активность была оценена на примере трансфекции клеток 293Т плазмидами, содержащими репортерные гены, люциферазы и зеленого флуоресцирующего белка. Полученные данные демонстрировали, что наибольшую активность проявляли ДКП, и в частности пептид LTP, архитектура которого приведена на рис. 1. Кроме того, анализ показывал его низкую цитотоксическую и гемолитическую активности. Пептид проявлял высокую трансмембранную активность судя по данным его взаимодействия с проникающим флуоресцентным зондом Dis-C3-(5). LTP был успешно использован для доставки коротких РНК (siRNA) для подавления экспрессии гена IL-4, повышенная продукция которого наблюдается при аллергии, бронхиальной астме и атопическом дерматите.

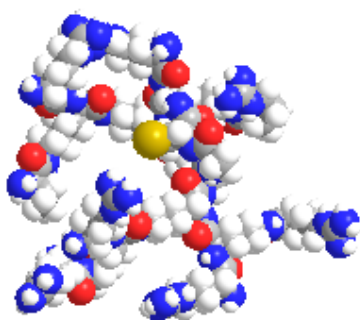
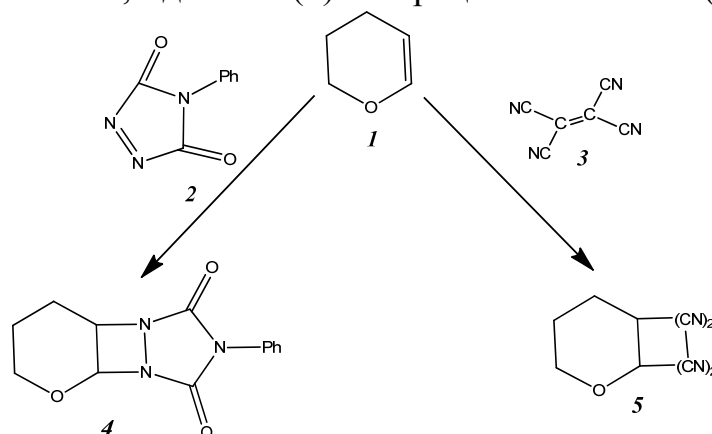


Рис. 1. Структура LTP: Arg₈ Lys₄ Lys₂ Lys-Ala-Cys-NH₂

Влияние давления, температуры и растворителей на скорость реакции [2+2]-циклоприсоединения 3,4-дигидро-2H-пирана с тетрацианоэтиленом 4-фенил-1,2,4-триазалин-3,5-дионом

Аникин О.В., Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Шулятьев А.А.
К(П)ФУ, г. Казань

В данной работе определены кинетические и термодинамические параметры реакции [2+2]-циклоприсоединения 3,4-дигидро-2H-пирана (**1**) с 4-фенил-1,2,4-триазалин-3,5-дионом (**2**) и тетрацианоэтиленом (**3**).



Нами изучено влияние полярности растворителя на скорость реакций $1+2 \rightarrow 4$ и $1+3 \rightarrow 5$. В реакции циклоприсоединения с участием тетрацианоэтилена наблюдается высокая чувствительность к полярности растворителя, что практически не проявляется для реакции $1+2 \rightarrow 4$. В реакции [2+2]-циклоприсоединения $1+3 \rightarrow 5$ наблюдаются большие по величине энтропия и объем активации ($\Delta V^\ddagger = -51.8 \pm 1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -201.4 \pm 5.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, этилацетат, 25 °С). Для реакции $1+2 \rightarrow 4$ значения энтропии и объема активации равны $-129.9 \pm 4.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $-32.2 \pm 0.9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Кинетическим методом нами были определены значения объемов реакций ($\Delta V_{\text{р-ции}}(1+2 \rightarrow 4) = -37.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta V_{\text{р-ции}}(1+3 \rightarrow 5) = -36.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00063) и Министерства образования и науки РФ (проект № 4.6223.2017/9.10).

Изучение превращения органической массы лигнина при микроволновом воздействии

Арапова О.В.¹, Паланкоев Т.А.¹, Роцупкина Д.А.², Цодиков М.В.¹

¹ ИНХС РАН, Москва

² ИБМХ РАН, Москва

В последнее время лигнин становится важным источником для получения топлив и высокоценных химических соединений. Однако лигнин является наименее восприимчивым к различным химическим технологиям, а удобство его использования занимает примерно 2% в обычной бумажной промышленности из-за сложной трехмерной структуры аморфного полимера. Каталитический и некаталитический термолиз лигнина является жизнеспособным путем для производства широкого спектра газов, жидкостей и твердых веществ, которые могут использоваться для различных целей. Этот процесс особенно сложный и состоит как из последовательных, так и параллельных реакций.

Эффективное превращение крафт лигнина проводилось в присутствии Fe и Ni катализаторов под действием МВИ для получения высокоценных ароматических спиртов и водородсодержащего газа. При сравнении с конвективным нагревом микроволновое излучение обычно обеспечивает разрыв связей С-Н. Температура процесса обычно варьировалась от 700 до 800 °С. Через 10 мин обработки превращение лигнина составляло 80-90% в зависимости от особенностей катализатора. Следует заметить, что выход водорода значительно больше в случае действия MWI по сравнению с конвективным нагревом, что дает нам возможность предположить интенсификацию крекинга связи С-Н при микроволновом излучении.

Лигнин является инертным материалом для воздействия МВИ. Идея работы заключалась в создании нанокластеров металлов на поверхности подложки, что сделало ее пригодной для поглощения микроволн. Исследования Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции показали, что для поглощения микроволн кластеры металлов должны состоять из суперпарамагнитных частиц. Кроме того, структура поверхностных кластеров также очень важна. Исследования ПЭМ показали, что наиболее подходящие кластеры для поглощения МВИ состоят из частиц со средним размером 3-5 нм, расположенных на близких расстояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01096 мол_а.

Влияние типа среды на показатели конверсии полипропилена и полиэтилена в процессах термического и каталитического крекинга

Бабкин Ю.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва.

Увеличивающаяся потребность в пластике и отставание в темпах развития и скорости внедрения методов переработки способствуют развитию проблем, связанных с отходами полимеров. Поэтому остается актуальным вопрос поиска эффективного способа утилизации пластмассовых изделий. Одним из возможных решений может быть конверсия растворенных в различных средах полимеров в исходные мономеры.

Была проведена работа по изучению влияния растворителя на показатели термической и каталитической деполимеризации полипропилена и полиэтилена. В качестве сред были взяты тяжелый газойль каталитического крекинга, вакуумный дистиллят и парафин П-2, а в качестве катализатора был выбран коммерческий катализатор на основе цеолита НУ.

Влияние соотношения С/Н растворителя на показатели конверсии полипропилена довольно существенно. С повышением количества водорода в среде существенно снижается выход C_1-C_2 , с 14,6% в среде тяжелого газойля до 2,0% в парафине П-2. Наблюдается также синергетический эффект превращения компонентов среды и полимера в присутствии катализатора: при конверсии в тяжелом газойле и вакуумном дистилляте существенно снижается выход фракции > 200 °С. По всей видимости, пропилен играет роль донора водорода в процессе каталитического крекинга. Что касается парафина П-2, то синергетический эффект практически отсутствует. В случае термической конверсии степень превращения полипропилена составляет примерно 70% и слабо зависит от среды. Увеличение содержания водорода в среде приводит к снижению выхода газа (особенно углеводородов C_3-C_4) и увеличению выхода бензиновой фракции.

Степень превращения полиэтилена при термической конверсии составляет 29,3%, что существенно ниже, чем в случае полипропилена. Вследствие линейной структуры полиэтилен имеет меньшее число слабых связей и потому более стабилен термически. При каталитической конверсии степень превращения полиэтилена, напротив, больше, чем полипропилена, что опять же объясняется линейной структурой молекул полиэтилена. При разрыве молекул полимера образуются очень нестабильные линейные осколки, которые легко крекируются с образованием углеводородов C_2-C_4 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Молекулярная динамика полимеров на поверхности шунгита

Барашкова И.И.,¹ Ясина Л.Л.,¹ Вассерман Л.А.,¹ Комова Н.Н.,² Тарасов В.Ф.¹

1 ИХФ РАН им. Н.Н.Семенова, Москва

2 МТУ, Москва

В настоящее время в технологии полимерных композиционных материалов получило широкое использование наполнителей природного происхождения. Среди таких материалов большой интерес представляют минералы шунгитового типа, обладающие ценным комплексом физико-механических свойств.

Поведение макромолекул на границе межфазного слоя в композитах этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ), натурального каучука (НК) и хлоропренового каучука (СКХ) с шунгитом изучали методом спинового зонда [1]. Метод позволяет количественно описать локальную подвижность макромолекул с помощью параметра τ , времени корреляции вращения радикала-зонда. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО).

Показано, что в композитах СКЭПТ и НК с содержанием шунгита 98-99% спектры ЭПР состоят, не считая собственного сигнала наполнителя, из двух компонент - быстрого ($\tau = 2 \times 10^{-10}$ с) и медленного ($\tau = 2 \times 10^{-9}$ с) триплетов определяемых движением макромолекул в блоке полимера и в пограничном межфазном слое соответственно. За счет взаимодействия с активными центрами шунгита макромолекулы в этих каучуках сначала растекаются по поверхности наполнителя и затем по мере увеличения содержания полимера выходят в объем. В каучуке СКХ происходит либо быстрый обмен ТЕМПО между различными локализациями ТЕМПО, то есть происходит постепенное замораживание движения макромолекул от $\tau = 2 \times 10^{-9}$ с до 4×10^{-10} с, либо активные центры этого полимера центры плохо совместимы с поверхностью шунгита и не образуют адсорбционного слоя.

Образование силикатов стронция в зависимости от времени синтеза с применением гидросиликагеля, полученного из серпентиновых минералов

Бегларян А.А.^{1,2}, Зулумян Н.О.¹, Исаакян А.Р.¹, Меликян С.А.¹, Терзян А.М.¹

1. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, Ереван

2. Ереванский государственный университет, Ереван

По новой методике из дегидратированных серпентинитов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ выщелачиванием извлекается гидросиликагель, содержащий до 5.8 % кремнезема SiO_2 . В отличие от известных традиционных форм SiO_2 он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связей в его структуре.

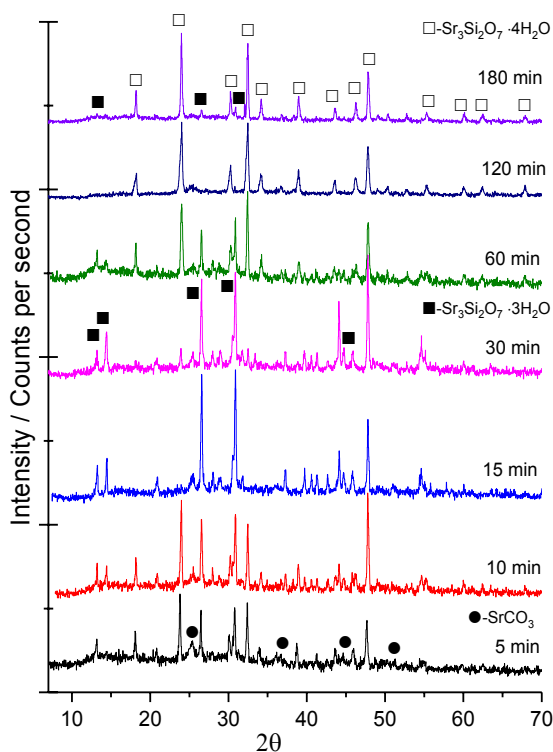


Рис. Дифрактограммы образцов, полученных перемешиванием кипящей водной суспензии из SiO_2 , NaOH и SrCl_2

Перемешивание в течение 5 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из одновременно помещенных в реакционный сосуд данного гидросиликагеля, гидроксида натрия NaOH и хлорида стронция SrCl_2 , мольное соотношение которых $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{SrCl}_2$ составляет 1:9:2.5, приводит к формированию кристаллического гидратированного силиката стронция типа $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис.), который при нагреве до 350°C начинает кристаллизоваться в силикат стронция типа $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, а в области более высоких температур $700-800^\circ\text{C}$ большей частью превращается в метасиликат стронция SrSiO_3 . Увеличение длительности синтеза до 15 мин способствует образованию другой формы гидрата силиката стронция $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис.), из которого при термообработке до 350°C начинают формироваться кристаллы ортосиликата стронция Sr_2SiO_4 ,

а в области 700°C наблюдается уже хорошо окристаллизованный наноразмерный Sr_2SiO_4 . При более длительной обработке от 60 до 180 мин заново синтезируется $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Изучение формирования силикатов бария, синтезированных с использованием гидросиликагеля, полученного из серпентиновых минералов

Бегларян А.А.^{1,2}, Зулумян Н.О.¹, Исаакян А.Р.¹, Меликян С.А.¹, Терзян А.М.¹

1. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, Ереван

2. Ереванский государственный университет, Ереван

По новой методике из дегидратированных серпентинитов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ выщелачиванием извлекается гидросиликагель, содержащий до 6% кремнезема SiO_2 . В отличие от известных традиционных форм SiO_2 он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связей в его структуре.

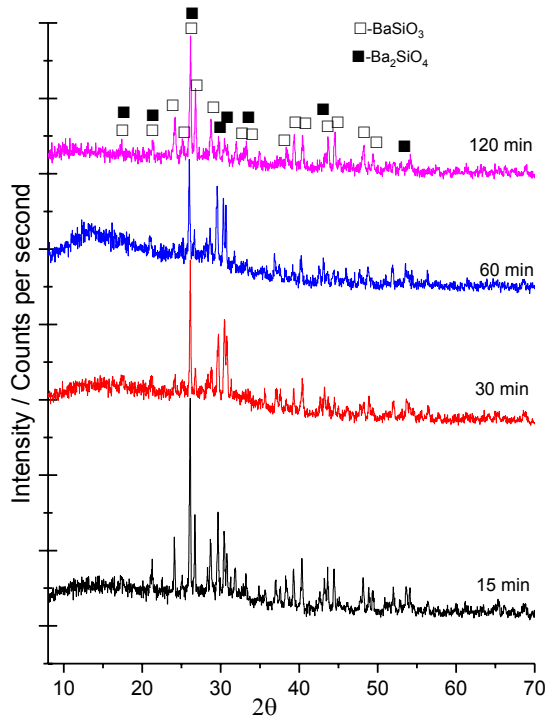


Рис. Дифрактограммы конечных продуктов, полученных после термообработки при 800°C образцов, синтезированных перемешиванием кипящей водной суспензии из SiO_2 , NaOH и BaCl_2

Термообработке при температуре 800°C были подвергнуты интермедианты, синтезированные перемешиванием в течение разных промежутков времени 15–120 мин кипящей водной суспензии, приготовленной из силиката натрия, заранее синтезированного из данного гидросиликагеля и гидроксида натрия NaOH , и хлорида бария BaCl_2 , мольное соотношение которых $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{BaCl}_2$ составляло 1:4:2. Рентгенофазовый анализ конечных продуктов показал, что при нагреве все синтезированные образцы, не зависимо от времени перемешивания, кристаллизуются в силикаты бария – орто- Ba_2SiO_4 и мета- BaSiO_3 (рис.), при этом получасовой синтез приводит к образованию наибольшего количества Ba_2SiO_4 , а увеличение продолжительности процесса до 2 ч способствует повышению концентрации BaSiO_3 в конечной смеси (рис.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Физико-химические характеристики анионита полученного на основе гранулированного пластикат поливинилхлорида

Жураев М.М., Кутлимуратов Н.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г.
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Ионообменные сорбенты широко используются в гидрометаллургии, очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов и др. К их числу относятся аниониты, которые применяются в химической промышленности при водоподготовке [1].

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств нового анионита ППЭ-1 полученного модификацией гранулированного поливинилхлорида (ПВХ) полиэтиленполиамином (ПЭПА) [2].

Таблица
Физико-химические характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1

Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Гранулометрический состав:		
а) размер зерен, мм	0,4 – 2,0	0,4 – 2,0
б) коэффициент однородности,	0,3	0,3
Содержание влаги %, не более	47	50,3
Удельный объем в –ОН форме см ³ /г	3,3±0,2	3,04±0,2
Полная статическая объемная емкость, мг·экв/мл, не менее	2,60	2,50
Динамическая обменная емкость, мг·экв/л, не менее	1280	1350
Механическая прочность	90-95	90-98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

В таблице приведены физико-химические показатели полученного анионообменного сорбента (ППЭ-1) которые были определены в Центральной заводской лаборатории АО “МАХАМ-СИРСИҚ” (Узбекистан). Для сравнения в таблице так же приведены показатели сорбента АН-31, используемого в промышленной водоподготовке. Из таблицы видно, что полученный сорбент по своим показателям не уступает сорбенту АН-31. Полученные результаты позволили внедрить в АО “МАХАМ-СИРСИҚ” производство этого сорбента и его применение в промышленной водоподготовке.

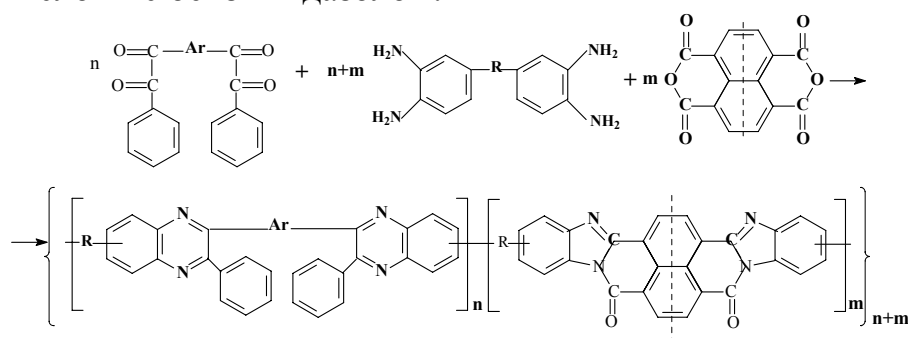
1. М.К. Rustamov, D.A. Gafurova, M.M. Karimov, D.J. Bekchanov, N. M. Rustamova, M. G. Mukhamediev. *Russian Journal of General Chemistry* 2014. Vol. 84. №13. pp. 2545-2551.
2. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г., Умаров И. Ш., Дадахаджаев А. Т., Саидахмедов Х. А., Абжабборов Ю. Т. Способ получения анионита // Патент РУз IAP 05576.

Свойства сополимеров, полученных в сверхкритической среде

Беломина Н.М., Булычева Е.Г., Чащин И.С.
ИНЭОС РАН, Москва

В настоящее время предприняты успешные попытки синтеза полигетероариленов в экологически благоприятной сверхкритической среде, что позволило исключить использование химически опасных растворителей (фенолы, полифосфорная кислота, хлорированные углеводороды и т.д.) и получить полимеры с повышенной химической чистотой современным методом [1, 2].

Сополифенилхиноксалинонафтоиленбензимидазолы (ПФХ-НБИ) получали взаимодействием ароматических тетрааминов, с бис(α -дикетонами) и бис(нафталевыми ангидридами) в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2) при использовании в качестве катализатора - смеси бензойной кислоты с бензимидазолом:



Реакцию полигетероциклизации проводили в интервале температур 50-90°C, при давлении 15 МПа и продолжительности 8 ч. В данных условиях получен ряд ПФХ-НБИ. Исследованы некоторые свойства синтезированных сополимеров методами рентгеноструктурного анализа, вискозиметрии, ТГА, динамического лазерного светорассеяния в растворах N-МП.

Литература

1. Саид-Галиев Э. Е., Потоцкая И. В., Выгодский Я. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2124–2139.
2. Belomoina N. M., Bulycheva E. G., Nikitin L. N., Vasilyev V. G., Elmanovich I. V., Bruma M. // J. Supercritical Fluids. 2016. V. 113. P. 66-71.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты № 16-03-00119_а.

Соединения соинтеркалирования нитрата графита – перспективные предшественники углеродных наночастиц

Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.
ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

Осуществлен синтез бинарных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с органическими соединениями и водой. Тройные ССНГ образуются при последовательной обработке нитрата графита двумя соинтеркалантами. Коэффициент вспучивания для бинарных соединений соинтеркалирования нитрата графита составляет 125 – 355 см³/г и 240 – 380 см³/г – для тройных. Изучены физико-химические свойства синтезированных ССНГ. Для некоторых ССНГ наблюдается реагентное вспучивание частиц при их высушивании. Показана возможность регулирования силы межмолекулярных взаимодействий в образующихся структурах за счет варьирования природы и количества соинтеркалантов, что указывает на перспективность использования ССНГ в качестве исходного материала для получения углеродных наночастиц. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие углеродных наночастиц в продуктах расслоения ССНГ в жидких средах под воздействием ультразвука (42 кГц, 70 Вт) в течение 1 ч (рис. 1). Показано, что варьируя природу растворителя, можно получить различные виды углеродных наночастиц. Данный подход – расслоение ССНГ в жидких средах – может быть перспективным для получения углеродных наночастиц в мягких условиях.

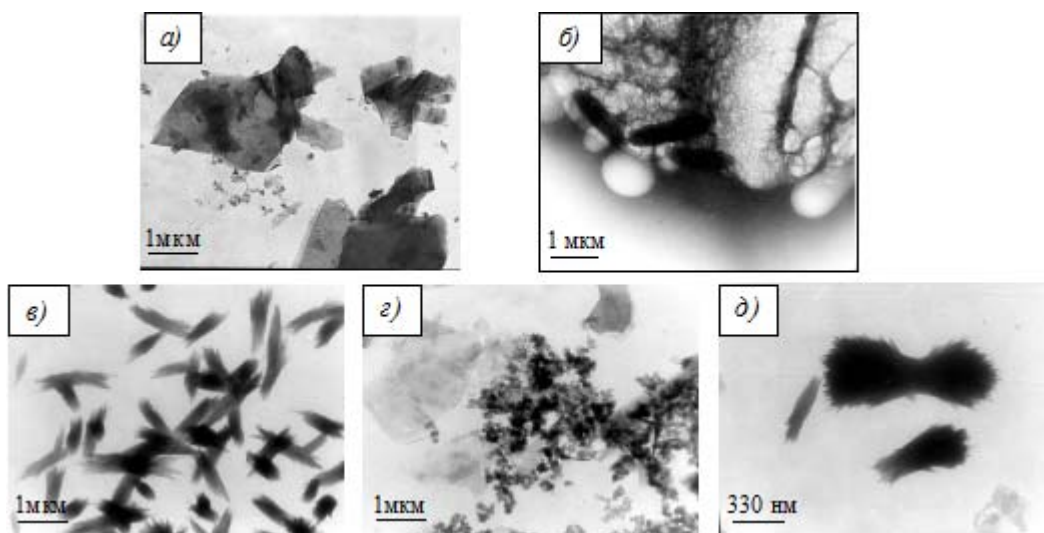


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии углеродных наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом, в этиловом спирте (а), водном аммиаке (б) и в смеси этиловый спирт : водный аммиак (в, г, д)

Энергетические эффекты при деформации низко кристаллических полиолефинов.

Бессонова Н.П.¹, Крашенинников С.В.¹, Щербина М.А.²

1. АО НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

Достижения в области синтеза олефиновых полимеров позволяют получать низко кристаллические системы с регулируемым числом молекулярных дефектов и молекулярной массой. Методом деформационной калориметрии [1], основанном на одновременной прецизионной регистрации механических и тепловых эффектов, проведено исследование механизма одноосной деформации низко кристаллических сополимеров этилена с октенем ($\alpha = 4 - 18 \%$), характеризующихся каучукоподобным поведением и высокими деформационно-прочностными свойствами. Определены изменения энтропии и внутренней энергии при деформации, оценены внутри- и межмолекулярные вклады в формирование отклика на растягивающее напряжение. Установлено, что изменения внутренней энергии играют существенную роль при деформации исследуемых сополимеров. При этом соотношение внутри- и межмолекулярных вкладов определяется как уровнем кристалличности, так и степенью деформации. Обнаружено, что в начальной области деформации преобладают возрастающие с увеличением кристалличности межмолекулярные изменения, связанные с разрушением исходной сетки кристаллитов, а область больших деформаций контролируется изменениями, происходящими в аморфных областях (внутрицепными конформационными переходами). Наибольшие изменения внутри- и межмолекулярных эффектов наблюдаются в образце с 12%-ной степенью кристалличности. Изменение внутренней энергии за цикл растяжение-сокращение для исследуемых образцов имеет различный характер, достаточно хорошо совпадающий с деформационными зависимостями межмолекулярных изменений внутренней энергии при растяжении. Показано, что термомеханическое поведение сополимеров аналогично поведению типичных термоэластопластов и растяжение сопровождается дополнительным обратимым структурированием невысокого порядка. Обнаружено, что энергетическая составляющая - доля внутримолекулярных энергетических изменений резко возрастает с понижением плотности, свидетельствуя о повышении конформационного барьера с увеличением октеновых разветвлений.

[1] Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М. Химия. 1976, 216с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00722)

Квантово-химическое исследование оксидов хрома

Боженко К.В.¹, Гуцев Г.Л.², Алдошин С.М.¹, Гуцев Л.Г.³, Утенышев А.Н.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

²Department of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, Florida 32307, USA

³Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee 32306, USA

Объектом исследования являются новые комплексы оксидов хрома. Целью работы являлось определение критериев устойчивости данных комплексов, условия наличия у них ферромагнитных или антиферромагнитных свойств. С целью ответа на данные вопросы выполнены квантово-химические расчеты геометрических и электронных структур кластеров Cr_2O_n и Cr_2O_n^- в рамках метода DFT с потенциалом GGA в диапазоне $1 \leq n \leq 14$. Для каждого значения n рассчитаны наиболее вероятные структуры кластеров со всеми возможными для них значениями спиновой мультиплетности. Затем среди них выбиралась структура с наименьшей полной энергией, которая и считалась основным состоянием кластера для данного значения n . Таким образом, было рассчитано более 500 структур кластеров Cr_2O_n и Cr_2O_n^- . Показано, что в основном состоянии кластеров Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , Cr_2O_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{14}$, Cr_2O_3^- , Cr_2O_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_{14}^-$ атомы Cr имеют довольно большие магнитные моменты и связаны антиферромагнитно. В остальных кластерах, по крайней мере, один из атомов Cr не имеет спинового магнитного момента. Вычисленные вертикальные энергии отрыва электрона Cr_2O_n^- хорошо согласуются с экспериментальными значениями в диапазоне $1 \leq n \leq 7$. Все нейтральные Cr_2O_n обладают электронным сродством большим, чем сродство к электрону атомов галогенов при $n > 6$ и являются, таким образом, супергалогенами. Установлено, что нейтральные кластеры и их анионы устойчивы к отрыву атома O во всем диапазоне рассмотренных n , и нестабильны к отрыву молекулы O_2 при $n > 7$. Поляризуемость каждого атома резко уменьшается при изменении n от одного до четырех, и почти не меняется при $n > 7$ в обеих сериях.

«Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2014-0026»

Фотохимические свойства мероцианин-нафтольной диады

Будыка М.Ф., Потапова Н. И., Гавришова Т. Н.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Синтезирована бихромофорная диада MC3Np, построенная по блок схеме флуорофор-спейсер-фотохром, где флуорофор – это остаток 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (Np), спейсер – триметиленовая группа, фотохром – кватернизованный 2-(4-алкоксистирил)хинолин (О-алкилированный мероцианин MC), рис. 1. Свойства диады исследованы в сравнении со свойствами соответствующих модельных соединений.

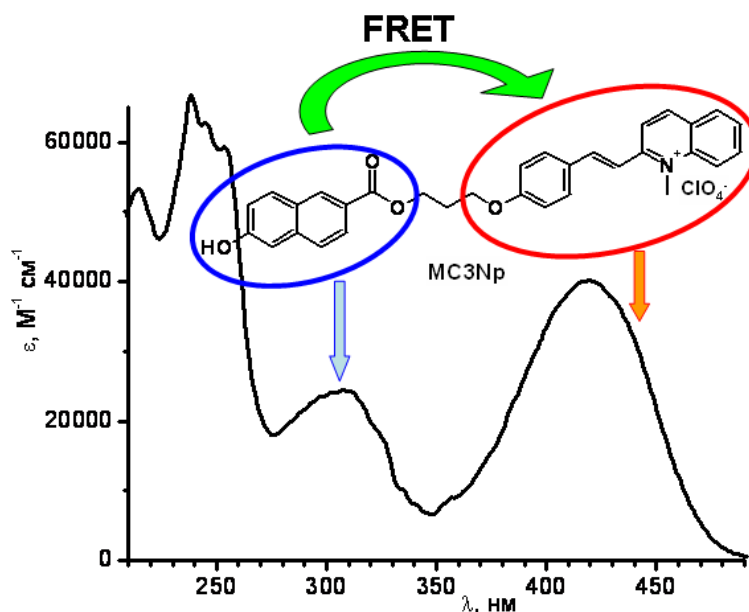


Рис. 1. Спектр поглощения бихромофорной диады MC3Np и отнесение полос к отдельным хромофорам,

Различие в спектрах поглощения (рис. 1) и излучения Np и MC позволяет селективно наблюдать за поведением каждого компонента в диаде. В диаде наблюдается индуктивно-резонансный (ферстеровский) перенос энергии (FRET) от Np к MC, причем рассчитанный интеграл перекрытия спектров компонентов уменьшается в 3 раза при переходе MC из *транс*- в *цис*-форму, что приводит к снижению эффективности FRET. Управлять спектрально-люминесцентными свойствами диады в целом можно за счет воздействия как на флуорофор – путем депротонирования гидроксигруппы, так и на мероцианин – путем реакции *транс-цис* фотоизомеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Синтез растворимого полинафтоиленбензимидазола на основе 1,3-бис(3,4-диаминофенокси)бензола и диангидрида 1,3-бис-(1,8-дикарбокси-нафтоил-4)бензола

Бузин М.И., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Никифорова Г.Г., Васильев В.Г.
ИНЭОС РАН, г. Москва

Полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) обладают ценными эксплуатационными характеристиками (высокой термо-, хемо-, радиационной стойкостью, и др.), содержащих в боковом обрамлении основной цепи реакционно-способные ионогенные группы, однако отличаются чрезвычайно низкой растворимостью в органических растворителях, растворяясь, обычно, исключительно в серной кислоте. Нами осуществлен синтез ПНБИ, на основе 1,3-бис(3,4-диаминофенокси)бензола и диангидрида 1,3-бис-(1,8-дикарбокси-нафтоил-4)бензола высокотемпературной каталитической полигетероциклизацией в феноле в присутствии каталитической смеси бензойная кислота/бензимидазол при 170⁰С. Полимер растворим в смеси тетрахлорэтан:фенол и обладает пленкообразующей способностью. ИК спектр полученного полимера содержит максимумы поглощения в интервале 1550-1560 см⁻¹, характерные для 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазола, 1620, 1590 и 1450 см⁻¹ приписываемые бензимидазольному циклу, а также 1695 см⁻¹, отвечающие карбонильной группе 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазола. ТГА показал, что температура начала разложения полученного нами ПНБИ лежит в области 500⁰С. Сульфирование ПНБИ смесью олеума и серной кислоты приводит к появлению растворимости его сульфопроизводных в N-МП. Для разбавленных растворов сульфированных ПНБИ характерно проявление полиэлектролитного эффекта.

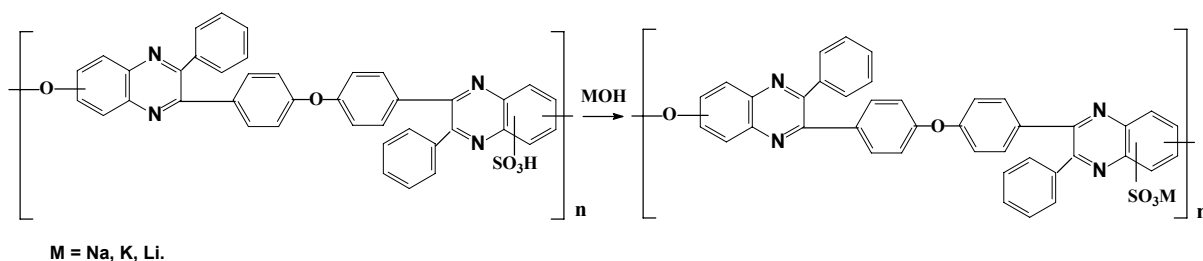
Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФФИ, проект № 16-03-00624

Иономерные полифенилхиноксалины и их комплексы с поверхностно-активным веществом.

Булычёва Е.Г.¹, Беломоина Н.М.¹, Васильев В.Г.¹, Вассерман Л.А.²

1. ИНЭОС РАН, Москва
2. ИБФХ РАН, Москва

В настоящей работе рассмотрен ряд аспектов поведения макромолекул сульфированных полифенилхиноксалинов (СПФХ), их солей, являющихся примером анионных полиэлектролитов, и их комплексов с катионным ПАВ.



Получение комплексов полимер–ПАВ является еще одним способом модификации СПФХ путем полимераналогичных превращений.

Образование таких комплексов в растворе подтверждено данными ИК-спектроскопии продуктов взаимодействия при различном соотношении компонентов.

Изучены некоторые свойства полученных систем. На определенные конформационные изменения полиионов, происходящие после образования комплекса полимер–ПАВ, указывают результаты измерения размера и распределения частиц в растворах, определенные методом динамического лазерного светорассеяния.

Литература

1. Холмберг К., Йёнсен Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества в водных растворах. М.: Бином, 2007.
2. В. Г. Васильев, Л. А. Вассерман, Г. Г. Никифорова, Л. И. Комарова, Г. И. Тимофеева, И. Г. Пластина, С. Н. Салазкин, В. С. Папков// Высокомолек.соед. 2014, том 56А, № 1, с. 21–30.

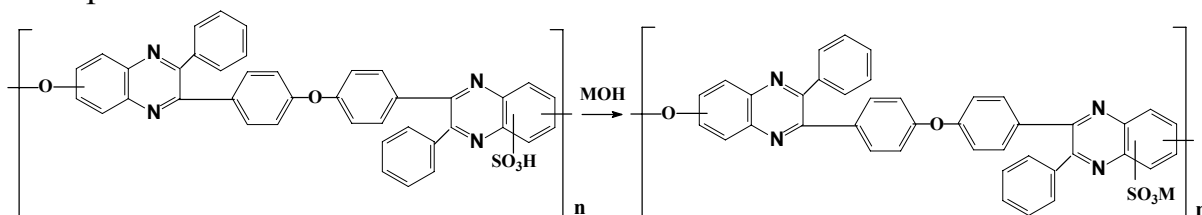
Протонопроводящие мембраны на основе модифицированных сульфированных полифенилхиноксалинов.

Булычёва Е.Г.¹, Беломоина Н.М.¹, Васильев В.Г.¹, Hsu S. L-C²

1. ИНЭОС РАН, Москва

2. Национальный Ченг-Кунг Университет, Тайнань, Тайвань.

Сульфированные полифенилхиноксалины (СПФХ), образующиеся в результате сульфирования смесью серной кислоты с олеумом, можно рассматривать как потенциальные эффективные термостойкие полимерные мембраны.



Для увеличения стабильности свойств СПФХ мембран, которые они теряют в результате допирования в о-фосфорной кислоте, проведено замещение атомов водорода в сульфогруппах СПФХ различного состава на ионы металлов.

Новым подходом к дальнейшей стабилизации прочностных свойств мембран явилось получение на их основе нанокомпозитных систем, предшествующее допированию. Для этой цели использовали монтмориллонит (ММТ)– глинистый наноматериал из подкласса слоистых материалов.

Установлено, что введение ММТ улучшает механические свойства допированных нанокомпозитных мембран, а также повышает их термоокислительную стабильность и температуру стеклования. Степень допирования достигала 192%, а протонная проводимость при 180⁰С - 4,7·10⁻² См·см⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 16–53–52032_МНТ.

Исследование самоассоциации антибиотика топотекана в водном растворе методом ЯМР-диффузометрии

Бучельников А.С.¹, Яковлева Ю.А.², Ельцов О.С.², Сало В.А.³, Евстигнеев М.П.³

1. ФГБОУ ВО “СПбГУ”, г. Санкт-Петербург

2. ФГАОУ ВО “УрФУ”, г. Екатеринбург

3. ФГАОУ ВО “СевГУ”, г. Севастополь

Биологически активные соединения (БАС), к коим относятся, например, антибиотики, мутагены, канцерогены, чаще всего проявляют свою биологическую активность на уровне взаимодействия с биорецепторами. Подавляющее большинство антибиотиков оказывают влияние на процессы деления клетки через нековалентное комплексообразование с биорецепторами. В частности, антибиотик топотекан, образуя комплексы с ферментом топоизомеразой I и ДНК, предотвращает репликацию последней. Ароматические БАС обладают способностью к самоассоциации за счет π -стэкинга хромофоров молекул, тогда как биологической активностью обладает именно мономерная форма. Это означает, что эффективная концентрация БАС несколько ниже общей концентрации, а значит, учет самоассоциации необходим для правильной дозировки БАС.

Одним из перспективных методов исследования агрегации молекул в растворах является метод ЯМР-диффузометрии, непосредственно предоставляющий исследователю значение коэффициента самодиффузии БАС. Важным моментом является и то, что этот метод является неинвазивным, т.е. может быть использован для исследования ассоциации БАС внутри клетки. На основании полученных данных исследователь получает значение равновесной константы самоассоциации, которое является количественной мерой данного процесса и может быть использовано в дальнейшем для корректного дозирования БАС.

Мы использовали метод ЯМР-диффузометрии в эксперименте титрованием антибиотика топотекана в водном растворе. Полученный набор концентраций и соответствующих им значений коэффициентов самодиффузии был проанализирован с помощью т.н. SHIM-модели — разработанного нами статистико-термодинамического подхода, позволяющего проводить количественный анализ данных ЯМР-диффузометрии и получать термодинамические характеристики процесса агрегации БАС. Полученное значение константы самоассоциации топотекана (2500 л/моль) в целом согласуется со значением 3800 л/моль, рассчитанным ранее по данным одномерной ¹H ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-5889.2018.3.

Изменение энергетического профиля реакции хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами на границе раздела фаз

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.
Самарский университет

Исследования в области применения представлений о водородной связи к механизмам органических реакций сохраняют свою актуальность. Посредством образующихся водородных связей может быть изменен энергетический профиль процесса и облегчено его протекание. Классическим примером проявления влияния водородных связей на скорость реакции и ее механизм является система «хлорангидрид – спирт».

Целью настоящей работы является нахождение путей, при которых образуются менее энергозатратные промежуточные соединения, образование и стабилизация которых осуществляется посредством водородных связей. Весьма не маловажно было установить особенности взаимовлияния внутримолекулярной (ВМВС) и межмолекулярной водородной связи (ММВС), которые проявляются только в определённых молекулярных системах. Чтобы выявить факторы, которые можно использовать для оценки реакционной способности участников процесса в конкретном типе реакций понадобились новые подходы и представления, детализирующие картину постадийных процессов формирования водородно-связанных комплексов на границе раздела фаз. Следует отметить, что слабые и средние по энергии водородные связи способны отвечать за тонкие особенности размещения локальных фрагментов исследуемых соединений. У стабильных водородно-связанных комплексов на поверхности графитированной термической сажи значимые изменения геометрических параметров зависят от высоты барьера внутреннего вращения вокруг подвижной связи и наличия ВМВС и ММВС, которые конкурируют между собой. Отдельный интерес к межмолекулярному взаимодействию связан с установлением связи $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$, которая может оказывать сильное воздействие на формирование пространственной структуры молекулы.

На основе реакционной способности образующихся в системе устойчивых промежуточных соединений, склонных к образованию водородных связей, были сделаны выводы о направлении и селективности процессов. Предложена энергетическая схема реакции в целом. Энергетические барьеры реакции снижаются благодаря водородным связям, образующимся в тримолекулярных комплексах. Такое взаимодействие способствует протеканию реакции через промежуточные соединения. Знания о структурно-энергетических характеристиках молекул получены с помощью квантово-химических расчётов. Реакционные барьеры были рассчитаны методом B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Структура и колебательные спектры фотохромных индолиновых спиропиранов в твердофазных пленках

Василюк Г.Т.¹, Карпач П.В.¹, Маскевич С.А.², Лукьянов Б.С.³

1. Гродненский государственный университет имени Я.Купалы, Гродно, Беларусь
2. Международный государственный экологический институт имени А.Д.Сахарова БГУ, Минск, Беларусь
3. Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Спироциклические соединения, наряду с другими фотохромными соединениями (такими как, например, диарилэтены или фульгиды), могут представлять интерес для применения в устройствах молекулярной электроники и фотоники в качестве фотоуправляемых переключателей и сред памяти с высокой плотностью записи информации.

В настоящей работе с применением методов спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения, спектрофотометрии и квантовой химии исследованы фотоиндуцированные изменения молекулярной структуры спиропиранов индолинового ряда в твердофазных пленках.

Спектры ИК поглощения зарегистрированы с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific). Спектры электронного поглощения регистрировались с применением спектрофотометра SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия). Облучение пленок УФ излучением осуществлялось с применением светодиода Nichia NCSU 033В с максимумом полосы излучения около 365 нм.

При интерпретации ИК спектров использовались результаты квантово-химических расчетов циклической и открытых форм молекул исследуемых спиропиранов. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.1.G (Firefly). Равновесная геометрия и колебательные спектры молекул рассчитаны с использованием теории функционала плотности (DFT), гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра (B3LYP). Расчет ИК спектров молекул проводился *abinitio* методом с использованием базиса 6-31G (d, p).

Результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают, что данные соединения обладают фотохромными свойствами как в растворах, так и в твердофазных пленках, что проявляется в спектрах электронного поглощения и ИК поглощения (в виде изменения относительной интенсивности полос, в том числе, связанных с колебаниями связи С_{спиро}-О и диеновой цепи открытых форм молекул спиропиранов). В спектрах ИК поглощения твердофазных пленок наиболее интенсивны полосы, вызванные колебаниями ароматических углерод-углеродных связей в областях около 1500 и 1600-1660 см⁻¹, а также деформационными колебаниями метильных групп в областях 950-1200 см⁻¹ и 1400-1500 см⁻¹.

Структурные и термодинамические свойства кукурузного крахмала, подвергнутого ферментативному гидролизу глюкоамилазой

Л.А. Вассерман¹, А.В. Кривандин¹, В.Ф. Тарасов³

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Для оптимизации механических, реологических и других функциональных свойств крахмалов, в промышленности нашел широкое применение ферментативный гидролиз. В связи с этим, целью данного исследования было определение физико-химических и структурных изменений кукурузного крахмала в результате ферментативного гидролиза глюкоамилазой.

Кукурузный крахмал, подвергнутый ферментативному гидролизу глюкоамилазой, был исследован методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. Методом сканирующей электронной микроскопией обнаружено, что в результате ферментативного гидролиза на поверхности гранул крахмала образуются поры, размер и количество которых растут с ростом степени гидролиза. Вследствие этого, гетерогенный глюкоамилолиз происходит не только на поверхности гранул крахмала, но фермент проникает также и вглубь гранул через образующиеся поры. Глюкоамилолиз вызывает значительные изменения физико-химических свойств крахмалов, таких как температура плавления, его реологические характеристики и образование V_k комплексов. Значения температуры плавления кристаллических ламелей исследованных крахмалов увеличивается с увеличением степени гидролиза, тогда как значения энтальпии плавления уменьшается. Показано, что в результате гидролиза кукурузного крахмала глюкоамилазой образуются более хрупкие структуры, которые характеризуются более низкими значениями характеристической вязкости крахмальных гелей. Вероятно, процесс гидролиза вызывает и образование дефектных структур в крахмале.

Исследование фармакокинетики нового производного тиазолидин-2,4-диона в составе топической лекарственной формы

Веденкин А.С., Киселёв А.В., Левшин И.Б., Стовбун С.В.
ИХФ РАН, Москва

Поиск и исследование новых антимикотических лекарственных средств (ЛС) является актуальной проблемой, вследствие роста заболеваемости различными микозами и возникновением резистентных штаммов патогенных грибов.

Экспериментальный препарат с действующим веществом 3-этоксикарбонил-5-(4-хлорбензилиден)тиазолидин-2,4-дион создаётся в качестве противогрибкового средства для местного применения. Действующее вещество было выбрано в ходе скрининга синтезированных производных тиазолидин-2,4-диона, как наиболее активное в отношении ряда патогенов (*Microsporum canis*, *Trichophyton interdigitale*, *Trichophyton rubrum*, *Trichosporon cutaneum*, *Candida albicans*, *Aspergillus brasiliensis*).

В качестве тест-систем использовались самцы аутбредных крыс весом 190-200 г в количестве 45 голов и кроликов-самцов породы «Советская шиншилла» массой на начало исследования 2,0-2,4 кг в количестве 20 голов.

Определение фармакокинетических параметров исследуемого ЛС в плазме крови и коже кроликов и крыс проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (нПКО 1 мкг/мл в крови и 1 мкг/г в коже). Было установлено, что препарат активно всасывается из места нанесения в системный кровоток, достигая максимальных концентраций спустя 2 часа. При наружном применении в виде геля достаточно быстро выводится из кровотока. Период его полувыведения составил 3,63 часа.

При изучении фармакокинетики исследуемого лекарственного средства в плазме крови кроликов при наружном применении отмечается следовые концентрации в системном кровотоке, что свидетельствует об отсутствии значимой системной абсорбции у кроликов.

Была изучена кинетика изменения концентрации ЛС на коже крыс при наружном применении однократной терапевтической дозы. Препарат активно абсорбируется в кожу из места нанесения, достигая максимальных концентраций спустя 0,5 часа, и постепенно элиминируется из нее (период полувыведения составил 7,46 часа). После наружного применения исследуемого препарата в различных терапевтических дозах кроликам, отмечается достаточно высокое его содержание в коже (100 – 3000 мкг/г). Поскольку увеличение терапевтической дозы препарата производилось путем увеличения площади поверхности нанесения препарата, не было отмечено значимых различий содержания активного вещества в образцах кожи кроликов в зависимости от терапевтической дозы.

Температурная зависимость магнитосопротивления в модифицированном графене

Волков В.Т., Кононенко О.В., Зотов А.В., Матвеев В.Н., Левашов В.И.
ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Для создания магниторезистивных сенсоров привлекательными являются материалы, обладающими высоким магнитосопротивлением (MR) при комнатной температуре в сравнительно малых магнитных полях. В данной работе представлены результаты измерения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ и $MR(T)$ модифицированных пленок графена.

Графен синтезировали на пленках железа, осажденных на окисленный кремний, в виде полосок и холловских структур с шириной линий 0.5 мкм, используя в качестве прекурсора ацетилен [1]. После синтеза графена железную пленку травили в водном растворе нитрата железа с последующей промывкой в воде и сушкой на воздухе [2].

С увеличением температуры от 4.2 до 293 К сопротивление полученных образцов падает. Однако зависимость $R(T)$ не является экспоненциальной, характерной для полупроводников, а имеет смешанный вид с линейным участком ниже 100 К. Величина магнитосопротивления сначала (до 187 К) возрастает, а потом падает. В магнитном поле 0.5 Т, перпендикулярном плоскости пленки, при комнатной температуре было получено максимальное положительное MR равное 100 %. MR графена, выращенного по вышеописанной методике и перенесенного после травления железа на окисленный кремний, составляло в аналогичных условиях 0.1-0.3%. По-видимому, именно процесс травления железа приводит к модификации пленки графена, т.е. появлению областей с различной концентрацией носителей и их подвижностью. Остается открытым вопрос за счет чего появляются такие области? Либо это места соприкосновения с продуктами травления железа и, как следствие, их допирование, либо возникновение локальных напряжений в пленке вследствие увеличения молярного объема продуктов окисления железа по сравнению с железом, что также может изменить ее транспортные характеристики.

В полях 0.1 - 0.8 Т MR имеет квазилинейную зависимость, что особенно привлекательно для создания магниторезистивных сенсоров.

1. Y.A. Kasumov, et al. Appl. Phys. A, V.88, P.687 (2007)
2. V.N. Matveev, et al. Scripta Materialia, V.147, P.37 (2018)

Изменение структуры монокристаллов 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в процессе термических превращений в условиях непрерывного вакуумирования

Волкова Н.Н., Шилов Г.В., Данильчик А.В., Шастин А.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Кинетика и механизм разложения взрывчатых веществ в твердой фазе зависят как от химического, так и от кристаллического строения. С помощью рентгеноструктурного анализа исследовано изменение структуры монокристаллов FOX-7 в ходе их термических превращений в интервале температур 80 - 108° С в условиях непрерывного вакуумирования. Показано, что при термостатировании монокристалла в интервале 80-102°С форма рентгеновского пика остается неизменной достаточно долго, постепенно сужаясь (рис. 1а), что свидетельствует о совершенствовании структуры кристалла. При этом интенсивность сигнала уменьшается. По-видимому, в этих условиях происходит уменьшение массы образца в результате сублимации с поверхности монокристалла без его разрушения.,

При повышении температуры до 108°С после первоначального сужения (рис. 1б, кривая 2) довольно быстро происходит уширение сигнала (рис. 1б, кривая 3), а в дальнейшем - расщепление и значительное падение интенсивности, свидетельствующие о механическом разрушении кристалла (кривые 4 и 5). При этом параметры элементарной ячейки и пространственная группа не изменяются, что указывает на то, что процессы, протекающие в кристаллах в этих условиях, проходят на макроскопическом уровне и не затрагивают внутреннее строение монокристалла.

Механическое разрушение, растрескивание кристаллов может приводить к резкому уменьшению термостабильности FOX-7.

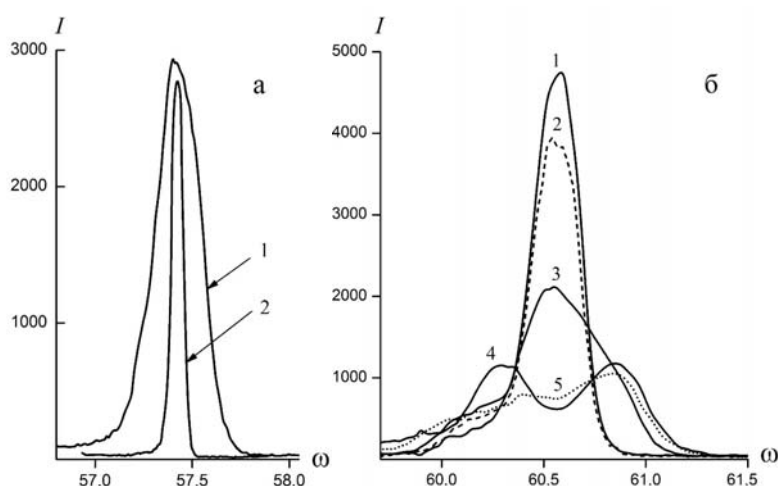


Рис. 1а и 1б. Зависимости интенсивности рентгеновского отражения монокристаллов FOX-7 от угла поворота вокруг оси гониометра до (1) и после термических превращений при температурах < 102°С в течение 5 суток (1а, 2); при 108°С в течение 2.25 (1б, 2); 12.5 (1б, 3); 17 (1б, 4) и 22.5 часов (1б, 5).

Протективные свойства азотнокислого лантана по отношению к патогенам с различными морфофункциональными свойствами

Веденкин А.С.¹, Втюрина Д.Н.¹, Григорьева Е.А.², Литвин А.А.¹, Михалева М.Г.¹, Николаева Т.Н.², Пронин А.В.², Стовбун С.В.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
2. ФГБУ «ФНИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи», Москва

В настоящее время в мире остро стоит проблема антибиотикорезистентности микроорганизмов [1]. В этих условиях, актуальной задачей является поиск новых биологически активных веществ, обладающих защитными, антибактериальными свойствами, безопасными для человека.

Целью настоящей работы явилось исследование протективных свойств раствора и геля на основе азотнокислого лантана при развитии экспериментальной инфекции мышей, вызванной вирулентным штаммом *Shigella flexneri* 2a 516, условно патогенными бактериями *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* и вирусом простого герпеса 1 типа (ВПГ1).

Исследования выполнены на беспородных мышах и линии ДВА. Животным внутрибрюшинно вводили раствор азотнокислого лантана в дозах 3000-3мкг/0.2 мл на мышь и спустя 3 часа заражали бактериями. Гель на основе азотнокислого лантана (доза действующего вещества 1г/30 мл) наносили на кожу спины мышей в количестве 0.5 мл двукратно: за 24 и 3 часа соответственно до заражения. ВПГ1 размножали и тестировали в культуре клеток почки зеленой мартышки Vero, использовали референс-штамм «F» ВПГ1, его высоко активный препарат.

Экспериментально установлено, что введение раствора азотнокислого лантана оказывает протективный эффект в отношении граммотрицательных бактерий вирулентного штамма *Shigella flexneri* 2a 516 в зависимости от дозы вводимого раствора (3000 мкг/0.2 мл и 300 мкг/0.2 мл), выживаемость составила 90% и 70%, превышая показатели контрольной группы на 50% и 30% соответственно.

Аналогичные данные получены при использовании геля на основе азотнокислого лантана и при последующем заражении экспериментальных животных бактериями *Shigella flexneri* 2a и *Klebsiella pneumoniae*. В данном случае отмечена 100% выживаемость мышей, что превышает показатели контрольной группы в 2 раза. При внутрибрюшинном заражении бактериями *Staphylococcus aureus*, в данных условиях эксперимента, защитный эффект не выявлен. При заражении ВПГ1 протективный эффект раствора азотнокислого лантана также не выявлен.

[1]. Berkowitz F.E. Antibiotic resistance in bacteria // South. Med. J. 1995. V. 88. №8. P. 797-804.

Роль *Entamoeba gingivalis* и *Trichomonas tenax* в микрофлоре ротовой полости человека

*Втюрина Д.Н.*¹, *Гомберг М.А.*², *Трегубова М.А.*¹, *Стовбун С.В.*¹

1. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

2. Московский научно-практический центр дерматовенерологии и косметологии, Москва

Entamoeba gingivalis и *Trichomonas tenax* – простейшие, населяющие полость рта человека. Основные места обитания – десневые карманы, межзубные промежутки, кариозные полости зубов. Размеры микроорганизмов - 12-20 мкм в длину, 5-6 мкм в ширину.

Инфицирование *T. tenax* и *E. gingivalis* происходит при употреблении недостаточно чистой питьевой воды, немытых фруктов и овощей, контактах с животными. Большинство инфицированных людей являются лишь носителями простейших, инфекция не проявляется. Поэтому долгое время *T. tenax* и *E. gingivalis* считались комменсалами, то есть представителями нормальной микрофлоры полости рта. Однако имеются четкие корреляции наличия этих простейших с такими заболеваниями, как парадонтит, гингивит, кариес, галитоз.

Особый интерес для дерматологов может представлять гипотеза, что эти микроорганизмы, взаимодействуя со структурами дермы, могут влиять на процессы старения кожи.

Цель исследования: оценить возрастные корреляции обнаружения *T. tenax* и *E. gingivalis* в полости рта человека.

В ходе исследования были синтезированы праймеры для идентификации методом ПЦР *Entamoeba gingivalis* и *Trichomonas tenax*. Далее система была опробована на 175 добровольцах в возрасте от 0 до 80 лет (70 мужчин и 105 женщин), у которых для исследования отбирали пробы со слизистой полости рта. Для оценки возрастных корреляций с обнаружением в полости рта *T. tenax* и *E. gingivalis* все обследованные были разделены на группы с возрастным интервалом в 10 лет.

В результате работы *Entamoeba gingivalis* была обнаружена в 54 случаях из 175 (31%), а *Trichomonas tenax*: всего 1 случай из 175 (0.57%). Статистически значимые результаты по выявлению *T. tenax* и *E. gingivalis* начинаются с 30 лет. С возрастом наличие простейших в ротовой полости увеличивается, поэтому целесообразно выдвинуть гипотезу о возможном их влиянии на возрастные изменения кожи. Существенной разницы между мужчинами и женщинами по всей выборке нет. Необходимо провести дальнейшие исследования данной корреляции с возрастными изменениями кожи.

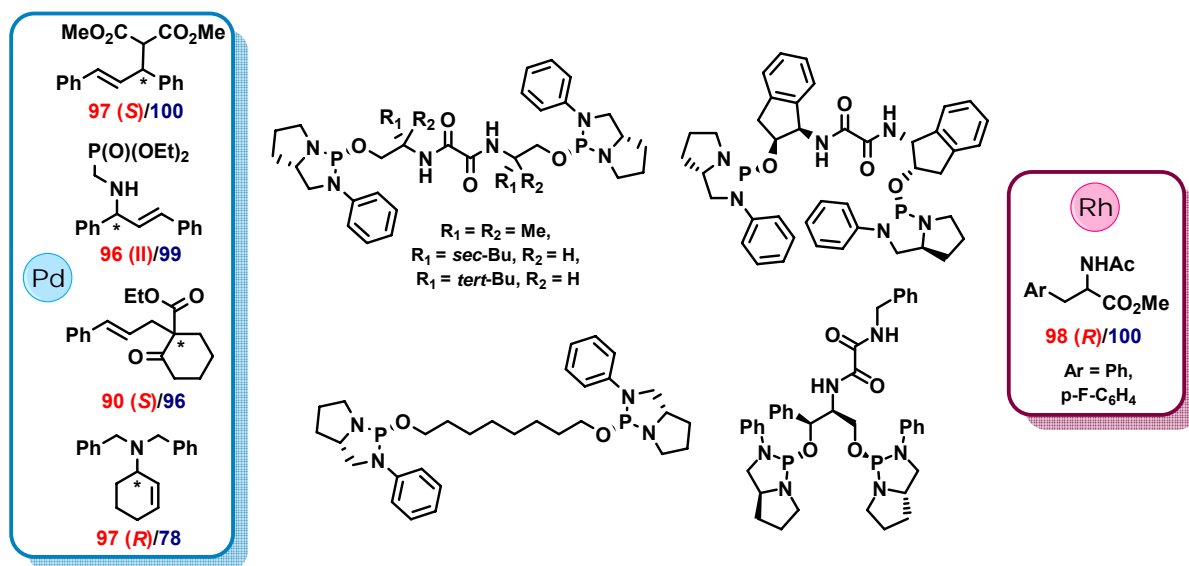
Бисдиамидофосфиты в палладиевом и родиевом энантиоселективном катализе

Гаврилов В.К.¹, Жеглов С.В.¹, Ширяев А.А.¹, Бирин К.П.², Михель И.С.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Хиральные бисдиамидофосфитные лиганды являются крайне немногочисленной и в тоже время эффективной группой асимметрических индукторов в процессах энантиоселективного металлокомплексного катализа. Прямым фосфорилированием гидроксилсодержащих амидов щавелевой кислоты и 1,8-октандиола получены неизвестные ранее бисдиамидофосфитные лиганды, располагающих стереогенными атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидинового цикла.



Новые индукторы хиральности протестированы в модельных реакциях Pd-катализируемого аллильного замещения с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата, в алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом и в аминировании (циклогекс-2-ен-1-ил)этилкарбоната дибензиламином. Также полученные бисдиамидофосфиты вовлечены в Rh-катализируемое гидрирование метиловых эфиров α,β -ненасыщенных карбоновых кислот. Максимальные значения энантиомерных избытков составили от 90% до 98% во всех представленных реакциях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ) и РФФИ (проект № 14-03-00396-а).

Сложные оксиды РЗЭ со структурой Pb_2SbO_6 - новые гетерогенные катализаторы в реакциях окисления СО

А.В. Егорышева¹, А.А. Берсенева¹, Е.Ю. Либерман², С.А. Медведева², Е.С. Подбельникова², Д.И. Курдянкин¹, О.М. Гайтко¹, О.Г. Эллерт¹

1 ИОНХ РАН, Москва

2 РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Одной из актуальных задач прикладного катализа является очистка газовых выбросов промышленности и автотранспорта, содержащих монооксид углерода, углеводороды и др. В настоящей работе синтезированы новые катализаторы на основе сложных оксидов железа и РЗЭ, обладающие не только высокой активностью в окислении СО, но и стабильностью в процессе эксплуатации.

В качестве объектов исследования нами были выбраны соединения со структурой $PbSb_2O_6$, реализующиеся в системах $Ln_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$, где $Ln = La-Sm$. Соединения с общей формулой $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ были получены методом соосаждения с последующим отжигом. Все образцы состояли из агрегатов, образованных из сросшихся гранями квазисферических частиц. Размер частиц и удельная поверхность ($\sim 10 \text{ см}^2/\text{г}$) практически не зависели от состава образцов.

Согласно данным полевой зависимости намагниченности $M(H)$ при 5000 Э и комнатной температуре величина M в ряду соединений $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, где ($Ln = La - Nd$), растет линейно с увеличением порядкового номера лантаноида. В $M(H)$ при $T = 2.3 \text{ К}$ для всех образцов наблюдаются гистерезисы намагниченности, что обусловлено свойствами f-элементов. Все образцы, кроме $CeFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, парамагнитны. Эффективные моменты близки к теоретическому значению. Магнитное поведение образца с Ce указывает на появление ферромагнитного (FM) вклада, связанного с FM упорядочением ионов Ce в решетке. Температура Вейсса для всех образцов мала, но отрицательна, что свидетельствует о преимущественном вкладе слабых антиферромагнитных взаимодействий.

Каталитические тесты показали, что все соединения ряда $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ($Ln = La - Sm$) имеют высокую эффективность в реакции окисления СО. Наилучший результат был получен для La-содержащего образца. Полное окисление СО наблюдалось при 270°C . При этом прослеживается корреляция между размером ионного радиуса лантаноида и температурой 100% конверсии. На примере La-содержащего катализатора была показана хорошая воспроизводимость результатов при его многократном использовании. Следует отметить, что $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ демонстрируют большую каталитическую активность по сравнению с известными перовскитами $LnFeO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00470).

Влияние 1,6-гександитиола как стабилизирующего лиганда на мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек InP@ZnS

Гак В. Ю.¹, Спириин М. Г.¹, Бричкин С. Б.¹, Разумов В. Ф.^{1, 2}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

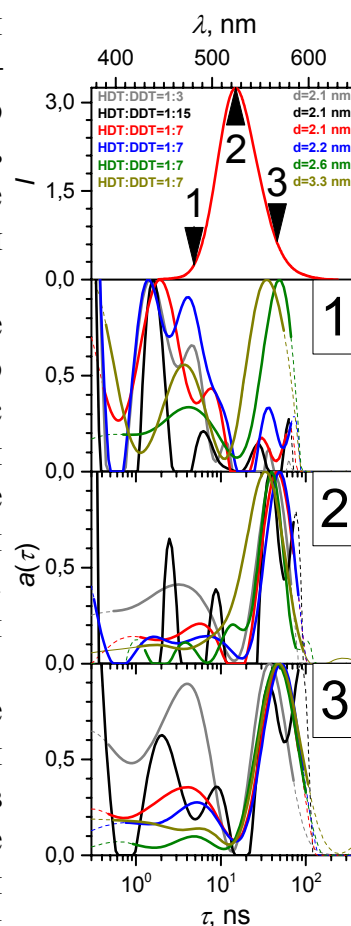
2. ФФФХИ МГУ, Москва

Полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (ККТ) присуще мерцание флюоресценции — спонтанный обратимый переход из излучательного состояния *on* в безызлучательное *off*. Чтобы получить немерцающие ККТ, предпринимается наращивание оболочки из широкозонного полупроводника и пассивация поверхности стабилизирующими лигандами.

С использованием олеиламина в качестве координирующего растворителя и стабилизирующего лиганда синтезированы ККТ фосфида индия с оболочкой из сульфида цинка InP@ZnS, с интенсивной перестраиваемой полосой люминесценции в диапазоне 500–620 нм. Источником серы служили 1-додекантиол (DDT), 1-октантиол (ОТ) и 1,6-гександитиол (HDT). Тиолы являются дополнительными стабилизирующими лигандами.

Исследовалось влияние HDT на мерцание флюоресценции ККТ, синтезированных при различном соотношении [HDT]:[DDT] в смеси (от 0 до 1/3), в сравнении с влиянием DDT. Применение такого, более короткоцепочечного, лиганда, расширяет возможности использования ККТ в наноклстерах. Также были исследовано влияние толщины ZnS-оболочек и диаметра d InP-ядра синтезированных ККТ. Были записаны кинетические кривые затухания люминесценции в пределах её спектральной полосы, использованные для расчёта функций распределения времен жизни $a(\tau)$, которые отражают распределение ККТ в *on* и *off* состояниях (см рис.).

Обнаружено, что в ядрах в распределении преобладает вклад малых времён, соответствующих *off*- и *grey*- («серым») состояниям, а с ростом толщины оболочки оно смещается в сторону *on*-ККТ. С увеличением доли HDT до 1/7 распределение почти полностью смещается в сторону *on*-ККТ, мерцание на всех длинах волн эффективно подавляется, затем эффект уменьшается. Максимальный эффект достигается для ККТ с $d=2,1$ нм, с увеличением диаметра ядра разница постепенно уменьшается и практически исчезает. При использовании ОТ вместо HDT образуются частицы более худшего качества. Аналогичные зависимости наблюдаются и для квантового выхода люминесценции Φ .



Влияние условий отжига на электрофизические свойства тонких пленок CZTSe, получаемых методом последовательного электрохимического осаждения

*Гапанович М.В.¹, Ракитин В.В.¹, Сазонов А.А.², Седловец Д.М.³,
Башкиров С.А.⁴, Новиков Г.Ф.^{1,2}*

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
3. ИПТМ РАН, г. Черноголовка
4. ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

Полупроводники с общей формулой $Cu_{1-8}Zn_{2-x}Sn_xSe_4$ (CZTSe), имеющие структуру минерала кестерита (Cu_2ZnSnS_4), являются материалом для солнечных батарей нового поколения^[1]. При этом весьма перспективным методом синтеза пленок CZTSe является электрохимическое осаждение ввиду простой масштабируемости и потенциальной дешевизны. Однако солнечные элементы, поглощающий слой в которых получен указанным методом, имеют более низкий КПД, чем устройства, созданные вакуумными методами. По-видимому, это обусловлено недостаточной изученностью механизма формирования пленок при синтезе их методом электрохимического осаждения.

В данной работе исследовано влияние условий селенизации на фазовый состав и электрофизические свойства пленок $Cu_{1,5}Zn_{1,1}Sn_{0,9}Se_4$, полученных методом последовательного электрохимического осаждения. Синтез проводился на подложках стекло/Мо/МоО₃.

В качестве прекурсоров выступали слои Cu, Zn и Sn, осаждение проводилось в потенциостатическом режиме. Оптимальные потенциалы осаждения были определены методом циклической вольтамперометрии. Отжиг прекурсоров проводился в двухзонном предварительно вакуумированном реакторе, в центральной зоне ($T=550^\circ\text{C}$) которого находился образец, в боковой ($T=320^\circ\text{C}$) – 10 мг SnSe и различные массы ($m=10\text{ч}100$ мг) селена. Время отжига – 30 мин.

Исследование фазового состава синтезированных образцов методами РФА (Cu-K_αАДП-2-01) и рамановской спектроскопии ($\lambda=532$ нм, $P=20$ мВт) показало, что при увеличении количества селена в реакторе существенным образом меняются параметры кристаллической решетки образцов, что обусловлено постепенным разрушением кестеритной фазы. При этом последовательные сопротивления, оцененные методом ПЕС [2] возрастали от 3 до 10 МОм·м

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-58-04039) и БРФФИ (проект Ф17PM-089).

Литература

1. S. Kumar, V. Kumar, T. Varema, M. Altosaar //Energy Procedia. 2016. V. 420. PP. 136-143.
2. A. Chen, Journal of Physica and Chemistry of Solids 53, 480-493 (2003).

Физико-химические свойства двухкомпонентных покрытий на основе наночастиц металлов

Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

На сегодняшний момент более 90 % промышленных химических процессов являются каталитическими. Возможности традиционных катализаторов в плане повышения активности и селективности во многом исчерпаны. Все большее распространение получают катализаторы, представляющие из себя стандартные носители, на которые наносятся наноструктурированные покрытия, или же хорошо известные катализаторы, модифицированные незначительной добавкой наноструктурированной фазы, в роли которой выступают, как правило, наночастицы одного или нескольких металлов и их оксиды. Такие системы могут приобретать свойства, нестандартные для объемных материалов того же состава.

Настоящая работа посвящена определению морфологии и адсорбционных свойств биметаллических покрытий на основе наночастиц золота и меди, а также золота и никеля, синтезированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом пропитки подложки прекурсором с последующим его термическим разложением в вакууме. Для этого на поверхность ВОПГ последовательно наносились и прокаливались в вакууме при температуре порядка 800 К водные растворы HAuCl_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (для золото-медного покрытия) или HAuCl_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (для случая золото-никелевого покрытия).

Для золото-никелевого покрытия методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлены следующие результаты: на поверхности графита при таком методе синтеза формируются наночастицы золота с характерным латеральным диаметром 4-6 нм, и никеля с характерным латеральным диаметром 2-3 нм. Никелевые наночастицы покрыты оксидом. Наличие золото-никелевых наночастиц остается предметом дискуссии. Экспозиция этой системы в водороде 2000 Ленгмюр (Л) приводила к частичному восстановлению никелевых наночастиц и адсорбции водорода на поверхности наночастиц золота. Последующая экспозиция в O_2 (1000 Л) приводила к повторному окислению наночастиц никеля и синтезу ОН – групп на поверхности наночастиц золота.

Для золото-медного покрытия получены следующие данные: на поверхности ВОПГ формируются наночастицы с характерным латеральным размером порядка 2-6 нм, а также их скопления. Среди частиц наблюдаются окисленные наночастицы меди, где медь находится в разных степенях окисления и беспримесные наночастицы золота. Наличие золото-медных наночастиц также остается дискуссионным вопросом. Экспозиция этой системы в водороде (2000 Л) приводила к восстановлению наночастиц меди и адсорбции водорода на поверхности наночастиц золота. Последующая экспозиция в кислороде приводила к повторному окислению наночастиц меди,

и, в отличие от случая золото-никелевого покрытия, не приводила к образованию воды или ОН групп на поверхности золотых наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00195)

Исследование формирования смешанных Mn-Co оксидов из перовскитов состава $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Михненко М.Д.^{1,2}, Булавченко О.А.^{1,2}, Исупова Л.А.¹,
Цыбуля С.В.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Смешанные Mn-Co двойные оксиды благодаря широкому диапазону их физико-химических свойств находят применение в качестве магнитных материалов, керамики, катализаторов. Известно, что катионы Mn и Co способны легко менять степень окисления, что позволяет создавать на их основе эффективные катализаторы в реакциях окисления CO, углеводородов, летучих органических соединений. Одной из проблем, связанных с использованием данных оксидов в высокотемпературных реакциях, является спекание оксидов без соответствующих носителей. Одним из путей решения является разработка методов синтеза, позволяющих получить системы, устойчивые к высоким температурам.

Методом полимерно – солевых композиций был синтезирован ряд твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита. По данным РФА и ПЭМВР исходные образцы являлись однофазными твердыми растворами во всем интервале параметров замещения ($0 \leq x \leq 1$). Для изучения термостабильности твердых растворов проводилось прокаливание образцов в воздушной среде до температур 900°C , по данным РФА существенных изменений в структуре перовскита после нагрева не наблюдается.

Для получения смешанных Co-Mn оксидов проводилось *in situ* прокаливание твердых растворов в токе H_2 до температур 750°C в высокотемпературной рентгеновской камере. По данным РФА при прокаливании до температур 700°C структура перовскита сохраняется. При повышении температуры наблюдается формирование структур $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ и La_2O_3 на поверхности перовскитных частиц. Стоит отметить, что выделение катионов Co и Mn из структуры перовскита при прокаливании в токе H_2 происходит совместно, в отличие от $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ оксидов, полученных другими методами, где как правило, первым происходит выделение катионов Co. При температуре 750°C происходит полное расслоение твердого раствора с образованием La_2O_3 и смешанных $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ оксидов.

По данным ПЭМВР образцы, прокаленные в H_2 , представляют из себя частицы La_2O_3 микронных размеров, на поверхности которых наблюдаются частицы $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ оксидов (10 – 50 нм). Морфологически частицы имеют структуру “core – shell”, где ядро частицы имеет структуру MnO, а поверхность покрыта слоем (3-10 нм) Mn_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_а № 18-33-00542

Влияние динитрозильных комплексов железа (доноров NO) на метаболизм кардиомиоцитов

Гизатуллин А.Р.¹, Акентьева Н.П.¹, Санина Н.А.^{1,2}, Горячев Н.С.^{1,2}, Шкондина Н.И.¹, Приходченко Т.Р.¹

1.ИПХФ РАН, Черноголовка.

2 МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.

Для лечения сердечно-сосудистых заболеваний широко используются лекарственные препараты, являющиеся донорами оксида азота (NO). Известно, что NO обеспечивает нормальное функционирование сердечно-сосудистой системы в физиологических условиях и ее адаптацию в условиях патологии.

Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) служат носителями «готовой к употреблению», стабилизированной железом формы NO. Однако, молекулярный механизм их действия и метаболические эффекты в клетках недостаточно изучены.

Цель исследования - определить влияние ДНКЖ на жизнеспособность, на митохондриальный мембранный потенциал, на уровень глутатиона и активных форм кислорода в кардиомиоцитах крысы.

Материалы и методы.

Исследования проводились на кардиомиоцитах клеточной линия Н9С2. Влияние ДНКЖ на жизнеспособность клеток оценивали с помощью Alamar reagent assay. Были исследованы три различных соединения ДНКЖ (№3,4,6) с концентрацией равной 2×10^{-3} М. Для определения митохондриального мембранного потенциала использовали краситель JC-1. Уровень общего глутатиона определяли с помощью о-фталевого альдегида. Реактивные формы кислорода измеряли с использованием 2',7'-дигидрохлорфлуоресцеин диацетата.

Результаты.

Результаты исследования с Alamar reagent assay показали, что соединения 3, 4, 6 повышали жизнеспособность клеток в 1,5 раза. Это указывает на то, что ДНКЖ индуцируют активность митохондриальных дегидрогеназ, отвечающих за синтез АТФ в клетке. Показано, что соединения 3, 6 понижали митохондриальный мембранный потенциал в 3 раза, а соединение 4 повышало в 1,3 раза. Установлено, что под действием соединений 3 и 4 уровень активных форм кислорода увеличился в 2,5 раза, а соединение 6 увеличило уровень в 1,5 раза. Уровень глутатиона не изменялся под воздействием данных соединений.

Заключение.

Из результатов экспериментов можно сделать выводы, что данные соединения обладают цитопротекторными свойствами, а также влияют на метаболизм митохондрий. Эти данные указывают на то, что ДНКЖ имеют терапевтический потенциал для лечения кардиологических заболеваний.

Структура ориентированных материалов, полученных твердофазным формованием реакторных порошков СВМПЭ

Е.К. Голубев¹, А.Н. Озерин¹, А.С. Кечекьян¹, Т.С. Куркин¹, В.А. Аулов¹, И.О. Кучкина¹, С.С. Иванчев², Н.И. Иванчева², А.М. Мартьянов³

1. ИСПМ РАН, Москва
2. С. Петербургский филиал ИК СО РАН
3. ОАО "Красноярская химическая компания"

Наиболее распространенной технологией получения упрочненной пленочной нити из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является гель-технология. Этот метод обладает существенными недостатками как с технологической, так и с экономической точки зрения, в частности: для растворения реакторного порошка СВМПЭ используется от 95 до 97% растворителя, который в дальнейшем экстрагируется и отдельно регенерируется. Таким образом, более выгодным выглядит метод получения упрочненных пленочных нитей через твердофазную переработку.

В данной работе были изучены коммерчески доступные пленочные нити, полученные через гель-технологию, зарубежные аналоги, полученные методом твердофазного формования, а также синтезированные в ИК СО РАН реакторные порошки, переработанные через твердую фазу. На первом этапе были изучены механические характеристики всех типов нитей и они были поделены на две группы: «хорошие» (с разрывной прочностью более 2.1 МПа) и «плохие» (с разрывной прочностью менее 2.1 МПа). Были проведены исследования распределения кристаллитов по размерам для всех образцов и показано, что числовые и объемные распределения кристаллитов по размерам для «хороших» и «плохих» образцов существенно отличаются. Для лучшего из образцов, с точки зрения механических характеристик, было изучено изменение распределения кристаллитов по размерам в зависимости от кратности и показано, что в предельно-ориентированном состоянии распределение для этого образца сходно с распределением для монокристалльных матов.

Физико-химические, молекулярные и детонационные свойства 5,5'-бис(1*H*-тетразолил)амин и некоторых его производных

Голубев В.К.^{1,2}, Кларцке Т.М.²

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Работа является продолжением исследования, результаты которого частично представлялись ранее [1]. В ней приведены результаты дополнительно выполненных расчетов и проведен довольно полный анализ всех полученных результатов. Изучались такие высокоэнергетические вещества, как 5,5'-бис(1*H*-тетразолил)амин, 5,5'- бис(1*H*-тетразолил)амин моногидрат, 5,5'-бис(2-метилтетразолил)амин и 5,5'-бис(2-метилтетра-золил)метиламин. Физико-химические свойства веществ изучались с использованием методов низкотемпературной рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, ядерной магнитно-резонансной спектроскопии, элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определялись их чувствительности к удару, трению и электрическому разряду. Молекулярные свойства определялись для изолированных молекул с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. Использовались гибридный функционал B3LYP с базовыми наборами электронных функций от 6-31+G(d) до 6-311++G(3df,3pd), а также метод полного базисного набора в реализациях CBS-4M и CBS-3BQ. Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул, инфракрасные и рамановские спектры, определены основные первичные механизмы их разложения. Рассматривались также ассоциаты из нескольких взаимодействующих молекул. Энтальпии образования веществ определялись с использованием экспериментальных и расчетных методов. В молекулярных расчетах использовались приближения энергии атомизации и изодесмических реакций, а оценки энергии сублимации проводились с применением правила Трутона и метода электростатического потенциала. Все параметры детонационных волн, термохимия продуктов детонации и их уравнения состояния в форме Джонса-Уилкинса-Ли определялись с использованием программы Expro5 V6.02. Рассматривалось влияние небольшой начальной пористости. С использованием программы Ansys Autodyn проводились расчеты воздействия детонационных волн на преграды из нескольких материалов и тонкие пластины. Выполнен полный и всесторонний анализ всех полученных результатов, который позволил выявить влияние некоторых факторов на свойства изучаемых веществ.

1. V.K. Golubev, T.M. Klarцtke. Molecular properties and explosion performance of 5,5'-bis(1*H*-tetrazolyl)amine and its three derivatives. Proc. XX Int. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice, Czech Republic. 2018. P. 564-577.

Температура электронов в атмосферном слое 80-110 км

Голубков Г.В.^{1,2}, Бычков В.Л.³, Малышев Н.С.¹,
Бессараб Ф.С.⁴, Голубков М.Г.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
3. Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
4. КФ ИЗМИРАН, Калининград

Рассчитано распределение температуры электронов T_e по высоте H в атмосферном слое 80-110 км над поверхностью Земли в нормальных геофизических условиях. В качестве исходной была принята модель физико-химических процессов, рассмотренная в работах [1-3]. Модель включает в себя 26 компонент плазмы (нейтральные атомы и молекулы, положительные и отрицательные ионы, электроны и возбужденные частицы) и более 180 плазмохимических реакций с их участием. Константы скорости электронно-молекулярных реакций рассчитывались на основе решения кинетического уравнения Больцмана с сечениями, приведенными в работе [4]. Полученные значения температуры электронов представлены в Таблице и хорошо согласуются с экспериментальными данными, использованными в [5].

Таблица. Повысотное распределение температуры электронов.

H (км)	110	105	100	95	90	85	80
T_e (К)	1300	1240	1100	680	470	320	280

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-05-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

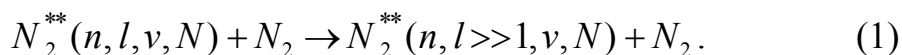
1. Арделян Н.В., Бычков В.Л., Бычков Д.В., и др. Химическая физика. 2012. Т. 31. № 2. С. 48.
2. Kossyi I., Kostinsky A., Matveyev A., et al. Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 207.
3. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Кочетов И.В., и др. Физика Плазмы. 1994. Т. 20. № 6. С. 585.
4. Yousfi M., Azzi N., Segur P., et al. Electron-molecule collision cross sections and Electron swarm parameters in some atmospheric gases (N_2 , O_2 , and H_2O). Center de Physique Atomique de Toulouse & Instituto di Electtrotecnica ed Electronica. Padova: Universita di Padova, 1987. P. 1.
5. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелей М.И. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 2. С. 42.

Процесс l -перемешивания ридберговских молекул азота в собственном газе

Голубков Г.В.^{1,2}, Куверова В.В.³, Адамсон С.О.¹,
Юрова И.Ю.⁴, Голубков М.Г.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
3. Центр химической физики атмосферы, Москва
4. Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург

Рассчитано сечение процесса l -перемешивания при медленном столкновении ридберговской молекулы азота N_2^{**} с нейтральной молекулой N_2 в основном состоянии, т.е.



Здесь n - главное квантовое число, l - угловой момент ридберговского электрона, ν и N - колебательное и вращательное квантовые числа. Процесс формирования орбитально вырожденных ($l \gg 1$) состояний молекул азота (1) протекает преимущественно на высоте 80-110 км над поверхностью Земли и является фундаментальным для радио-химической физики атмосферы, так как отвечает за искажение и задержку времени распространения спутниковых сигналов позиционирования GPS [1]. Расчет проведен в рамках теории многоканального квантового дефекта (МКД) с учетом обменного взаимодействия в системе $N_2^{**} + N_2$ [2]. Показано, что для главных квантовых чисел $n = 43-45$ вследствие сильной неадиабатической связи с вращением сечение процесса (1) имеет ярко выраженный интерференционный минимум, положение которого в нормальных ионосферных условиях соответствует основной несущей частоте $L_1 = 1.57542$ ГГц сигнала GPS. Именно это физическое обстоятельство послужило причиной выбора частоты L_1 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-05-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А., Лушников А.А. Основы радио-химической физики атмосферы Земли. Химическая физика. 2016. Т. 35. N.1. С. 5-20.
2. Golubkov G.V., Golubkov M.G., Manzhelii M.I., Karpov I.V. Optical Quantum Properties of GPS Signal Propagation Medium – D Layer. In: The Atmosphere and Ionosphere: Elementary Processes, Monitoring, and Ball Lightning. Eds. V.L.Bychkov, G.V.Golubkov, A.I.Nikitin. New York: Springer, 2014. P. 1–68.

Динамика аморфных ферромагнитных микропроводов на основе Co в слабых магнитных полях

Ю.Б. Гребенщиков^{1,2}, С.А. Гудошников^{1,3}, Б.Я. Любимов¹, С.А. Меньшов¹.

¹⁾ ИЗМИРАН, Троицк, Москва

²⁾ Финансовый университет при правительстве России, Москва

³⁾ НИТУ «МИСиС», Москва

Аморфные ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке микронных диаметров весьма перспективны для целого ряда технических приложений. В частности, микропровода на основе кобальта, с константой магнитострикции $\lambda_s < 0$, в основном состоянии намагничены циркулярно и проявляют эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ) с весьма большим ГМИ отношением. ГМИ эффект может быть использован для разработки нового поколения высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей.

В данной работе рассматривается недиагональный ГМИ эффект, заключающийся в возникновении ЭДС в малой приемной катушке, навитой на микропровод, по которому протекает переменный электрический ток. Наводимая в приемной катушке ЭДС легко доступна измерению и оказывается прямо пропорциональной продольной компоненте приложенного внешнего магнитного поля H_z , меньшей поля анизотропии микропровода H_a . Величина недиагонального ГМИ эффекта зависит от свойств микропровода, условий его возбуждения и схемы регистрации полезного сигнала.

На основании общих уравнений, предложенных в работе [1], проведено количественное исследование поведения намагниченности микропроводов с отрицательной константой магнитострикции и низким полем анизотропии, H_a , при воздействии продольного внешнего магнитного поля H_z и циркулярного поля H_ϕ , порождаемого протекающим постоянным и переменным токами. Определены зависимости Фурье-компоненты ЭДС в приемной катушке от внешнего магнитного поля H_z , при фиксированной величине постоянного и переменного тока в микропроводе. В рамках развитого подхода найдены условия наибольшей чувствительности указанных Фурье-компонент к величине поля H_z .

Для микропроводов на основе Co диаметром металлической жилы $d \sim 20$ мкм и диаметром стеклянной оболочки $D \sim 38$ мкм, проведена серия измерений первой и второй Фурье-гармоник ЭДС в приемной катушке. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими расчетами.

[1]. N. A. Usov and S. A. Gudoshnikov. J. Appl. Phys. 113, 243902 (2013).

Адсорбционные свойства наноструктурированной золото-медной пленки на графите

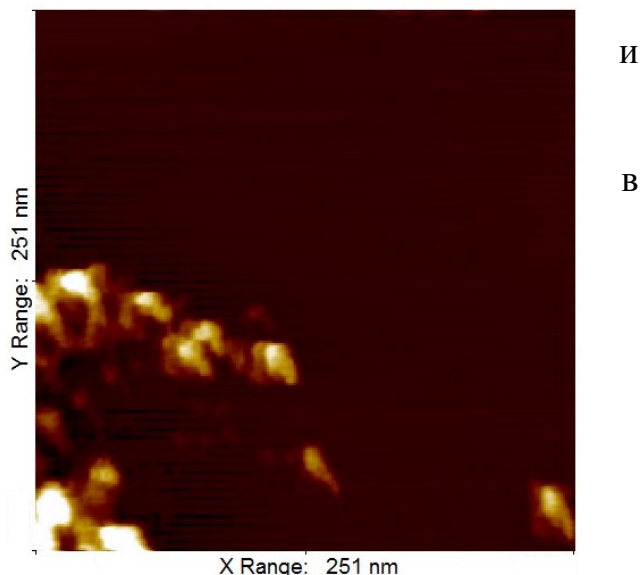
Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Прогресс современной промышленной химии во многом обусловлен использованием новых катализаторов, на основе наночастиц. В настоящем сообщении представлены результаты исследования адсорбционных свойств наноструктурированной золото-медной пленки на графите.

Для создания пленки использовался метод пропитки: на графит наносили водные растворы HAuCl_4 и/или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, сушили и прокаливали при $T = 750\text{--}850\text{ K}$ в вакууме. Исследования в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) показали, что при этом на поверхности графита образовались сферические наночастицы золота и меди диаметром 2-4 нм, причем часть частиц меди была покрыты слоем окисла.

Адсорбционные свойства пленки определялись по отношению к CO , H_2 , O_2 . Для этого образцы экспонировались в указанных выше газах при $T = 300\text{ K}$ и $P = 1 \cdot 10^{-6}$ торр течение 30 минут. Результаты взаимодействия газообразных реагентов с компонентами пленки определялись по итогам измерений зависимостей туннельного тока от напряжения на наноконтакте СТМ, включающем наночастицы, т.к. в этом случае форма кривой зависит от электронного строения частиц, которое во многом определяется ее химическим составом. Установлено, что водород восстанавливает окисленные наночастицы меди, но при этом, адсорбируясь на золоте и исходно свободных от окисла наночастицах меди, вызывает трансформацию их электронного строения от металлического типа к полупроводниковому. Оказалось, что адсорбционные свойства беспримесных наночастиц золота и меди по отношению к водороду близки. Окись углерода также восстанавливает окисленные наночастицы меди, не оказывая влияния на остальные частицы. Как и следовало ожидать, экспозиция в O_2 вызывает повторное окисление некоторых наночастиц меди. Последовательная экспозиция образца в H_2 и CO практически не приводила к взаимодействию этих газов между собой на поверхности наночастиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-29-05119, 18-03-00060

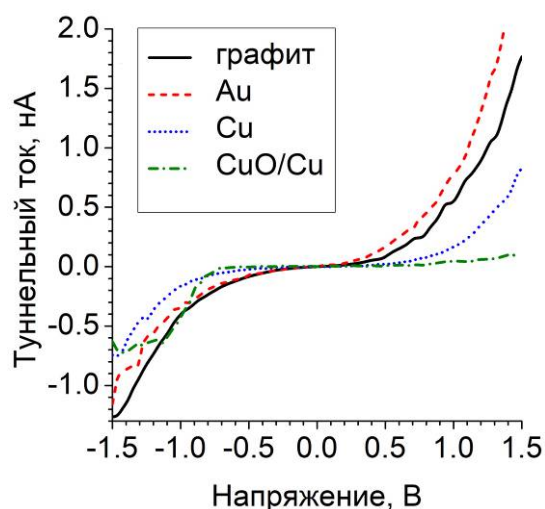
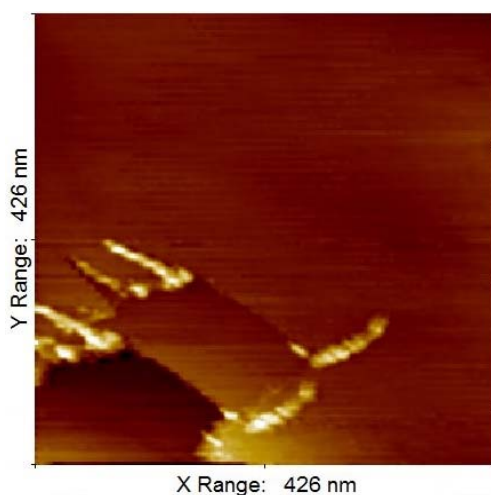


Морфология и электронное строение покрытия, образованного наночастицами золота и меди, на графите

Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Использование наночастиц, в том числе многокомпонентные системы, является основным направлением при создании новых катализаторов. Цель нашей работы состояла в определении характеристик единичных наночастиц, образующих золото-медное покрытие на графите.

Для формирования покрытия использовался метод пропитки. На графит наносили водный раствор HAuCl_4 и/или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, сушили и прокачивали при $T = 750\text{-}850$ К в вакууме. Исследования в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) показали, что на подложке появились отдельные сферические наночастицы (диаметр 2-4 нм), а также их скопления, расположенные преимущественно на краях террас. Измерения вольт-амперных зависимостей наноконтактов СТМ (ВАХ), включающих наночастицы, выявили три типа частиц, существенно различающихся своим электронным строением. Проводимость туннельного контакта, с наночастицами-1, несколько выше, а проводимость туннельного контакта с наночастицами-2 значительно ниже проводимости туннельного контакта, образованного металлическим зондом СТМ и бездефектным участком графита. Наконец, на ВАХ, включающих наночастицы-3, наблюдается участок нулевого тока шириной около 1.5 В. Анализ полученной информации с учетом результатов экспериментов с монометаллическими покрытиями, состоящими из наночастиц золота и меди, позволил заключить, что наночастицы-1 состоят из золота, наночастицы-2 – из меди, а наночастицы-3 представляют собой наночастицы-2 со слоем окисла.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 16-03-00046, 17-03-00275, 18-03-00060.

Физико-химические свойства покрытия на основе Ni и Pd наночастиц

*Гришин М.В.¹, Сарвадий С.Ю.¹, Шуб Б.Р.¹, Ростовщикова Т.Н.²,
Маслаков К.И.², Гуревич С.А.³, Кожевин В.М.³, Явсин Д.А.³*

1. ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. МГУ им. Ломоносова, Москва
3. ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

Свойства биметаллических покрытий могут резко отличаться от свойств компонентов, нанесенных по отдельности [1]. Задача настоящего исследования состояла в определении свойств покрытия, сформированного методом лазерного электродиспергирования на поверхности графита [2].

В результате исследований в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) установлены морфологические особенности покрытия и электронное строение отдельных наночастиц. Оказалось, на поверхности графита находится значительное количество хаотично расположенных сферических наночастиц диаметром около 2 нм, причем в подавляющем большинстве случаев они входят в состав скоплений. Измерения зависимостей туннельных токов от напряжения на наноконтакте СТМ, включающем наночастицы, выявили на их поверхности слой полупроводника с запрещенной зоной шириной 1.5-2 эВ. Измерения, выполненные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что в изучаемой системе присутствуют оксиды и карбиды никеля и палладия, причем как в виде стехиометрических соединений, так и в виде неравновесных фаз или твердых растворов. Именно этим соединениям и соответствует поверхностный полупроводниковый слой.

Адсорбционные свойства Ni-Pd покрытия определялись по отношению к окиси углерода и водорода. В результате исследований в СТМ установлено, что при комнатной температуре экспозиция наночастиц последовательно с окисью углерода и водородом (или в обратном порядке) приводит к восстановлению порядка 85-90% поверхностного полупроводникового слоя. При этом следов взаимодействия окиси углерода и водорода на поверхности наночастиц не обнаружено. Оставшиеся покрытыми полупроводником 10% наночастиц не изменяют своего состояния даже при длительном (3 часа) прогреве в водороде при $T = 300$ С. Эти данные позволяют заключить, что основным компонентом поверхностного полупроводникового слоя наночастиц являются соединения никеля и палладия с кислородом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 16-03-00046, 17-03-00275, 18-03-00060

Ссылки:

1. О.Г. Эллерт и др.// Успехи химии, 2014, **83**, 718.
2. V. M. Kozhevnikov et al. // J. Vac. Sci. Techn. B., 2000,**18**, 1402.

Морфология золотых и никелевых наноструктурированных покрытий, созданных различными методами на поверхности графита

Гатин А.К.¹, Гришин М.В.¹, Дохликова Н.В.¹, Кулак А.И.², Сарвадий С.Ю.¹, Харитонов В.А.¹, Шарова М.В.¹, Шуб Б.Р.¹

1. ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

2. ИОНХ НАН Беларуси, Минск

Физико-химические свойства наноструктурированных покрытий могут определяться, в частности, латеральным взаимодействием входящих в их состав наночастиц. Цель нашей работы состояла в определении структуры покрытий, образованных на поверхности графита методами пропитки (SI) и лазерного электродиспергирования (LED).

Исследование покрытий проводилось методом сканирующей туннельной микроскопии в условиях сверхвысоковакуума. Примеры полученных изображений золотых и никелевых представлены на рис. 1. При использовании метода SI на поверхности графита появились компактные скопления наночастиц, расположенных преимущественно вблизи границ террас. Наночастицы имели близкую к сферической форму, их размеры составляли 3-5 нм (золото) и 2-5 нм (никель) и более. При применении метода LED заполнение подложки наночастицами было равномерным, а геометрические характеристики наночастиц близки к таковым для частиц, образованных методом SI. Степень заполнения подложки определялась либо концентрацией металла в водных растворах прекурсоров HAuCl_4 или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при использовании метода SI, либо временем экспозиции в потоке испаренного металла (LED).

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что следует ожидать проявления эффектов латерального взаимодействия между наночастицами в первую очередь для покрытий, образованных методом SI.

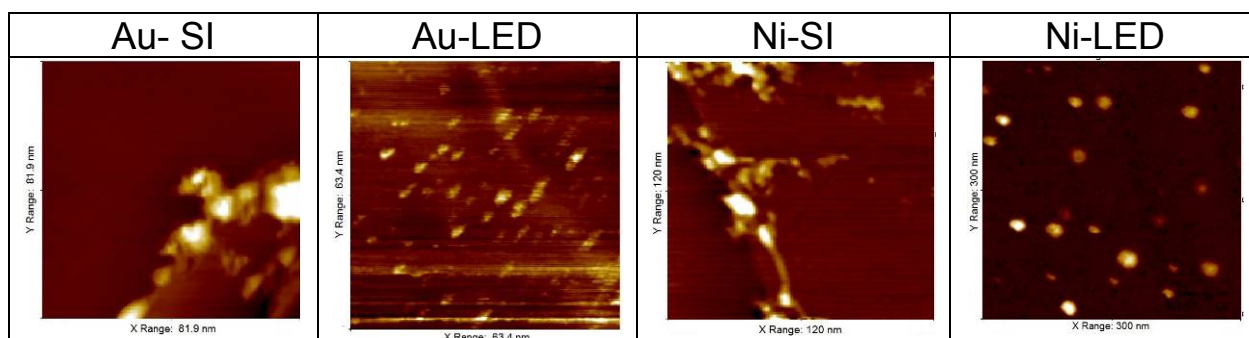


Рис. 1. Топографические изображения покрытий, образованных нанесенными различными методами наночастицами Au и Ni на графит.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-53-00013 Бел_а. Авторы благодарны С.А.Гуревичу, В.М.Кожевину, Д.А.Явсину (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за предоставленные образцы.

Определение природы радикальных интермедиатов с использованием квантово-химического расчета спектральных параметров

Громов О.И.¹, Кокорин А.И.², Голубева Е.Н.¹

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
2. Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — один из основных методов определения строения радикальных интермедиатов термических и фотохимических реакций. При этом знание магнитно-резонансных параметров возможных интермедиатов, полученных путем квантово-химического расчета, может существенно облегчить интерпретацию экспериментальных данных.

В представленной работе мы тестировали широко используемые функционалы плотности GGA: BP86, PBE, OLYP, мета-GGA-функционалы: TPSS, M06L, гибридные GGA-функционалы B3LYP, PBE0, mPW1PW, B97, BH и HLYP, гибридные мета-GGA-функционалы: TPSS0, M06, M06 -2X и функционал с поправкой на дальное действие: CAM-B3LYP и ω B97x с базисным набором cc-pCVQZ на наборе из 26 нитроксильных радикалов с разрешенными анизотропными константами СТВ на ¹⁴N. Результаты расчета были также сравнены с B3LYP/N07D и PBE/N07D. Наилучшие результаты получены с использованием метода M06/COSMO с MAD = 0,4 G для диполь-дипольного вклада и MAD = 0,6 G для Ферми-контактного вклада.

Во второй части работы мы протестировали методы расчета обменного интеграла (J) нитроксильных бирадикалов в рамках теории функционала плотности (DFT). В качестве тестового набора был использован ряд нитроксильных бирадикалов состава R₆'-(C≡C)_n-R₆', где R₆' = 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-3,4-ен-, n = 0 – 3. Было показано, что расчет в рамках приближения SF-TD-DFT (Spin-Flip Time-Dependent DFT) дает близкие к эксперименту значения, тогда как расчет с использованием подхода Broken Symmetry дает лишь качественное согласие с экспериментом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-33-00866 мол-а и 16-03-00333).

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса СКИФ МГУ имени М.В. Ломоносова [1]

1. Sadovnichy, V.; Tikhonravov, A.; Voevodin, V.; Opanasenko, V. "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*; Vetter, J. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013; pp 283–307

Многоцелевая оптимизация условий проведения одно и много циклического производства для реакции диметолкарбоната со спиртами на основе кинетической модели

Губайдуллин И.М.^{1,2}, Коледина К.Ф.^{1,2}, Коледин С.Н.^{1,2}

1. Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа
2. Институт нефтехимии и катализа уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа

Современное развитие информационных технологий таких, как теория больших баз данных, параллельные вычисления, визуальное программирование и т.п. позволяет существенно сокращать материальные затраты и сроки разработки новых химико-технологических процессов. Многопроцессорные вычислительные системы способны решать многокритериальные оптимизационные задачи сложных, адекватных математических моделей химико-технологических систем высокой размерности, со многими параметрами.

В работе объектом оптимизации является гомогенная каталитическая реакция спиртов с диметилкарбонатом (ДМК) в присутствии металлокомплексного катализатора $W(CO)_6$. Реакция является новой и относится к «зеленой химии». Диметилкарбонат является эффективным заменителем существующих токсичных реагентов - диметилсульфат и метилгалогениды.

На основе разработанной кинетической модели решена задача многоцелевой оптимизации условий проведения одноциклового реакции диметолкарбоната со спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов для двух наборов попарно независимых целевых функций: выход целевого продукта и рентабельность; производительность и рентабельность.

Для многоциклического производства в качестве целевых функций рассматривались «рентабельность – производительность», а также «выход целевого продукта – время проведения реакции».

Полученные аппроксимации фронта и множества Парето для условий одноциклического и многоциклического производства различаются. Для достижения оптимума при выборе критериев «рентабельность – производительность» требуется меньшее время реакции, чем для критериев «рентабельность – выход целевого продукта».

Таким образом, в работе исследованы оптимальные условия проведения сложной каталитической реакции методами многоцелевой оптимизации на основании кинетической модели процесса. В качестве целевых функций рассмотрены критерии одноциклического и многоциклического производств.

Селективная деоксигенация продуктов на основе биомассы в реакции каталитического крекинга

Дементьев К.И., Паланков Т.А., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

На фоне сокращения запасов легких нефтей и необходимости перехода к энергосберегающей экономике становится актуальным вовлечение возобновляемого сырья в нефтехимию и нефтепереработку. Основной проблемой при этом является отсутствие эффективных методов переработки биомассы в продукты с высокой добавленной стоимостью.

Показана возможность протекания селективной деоксигенации жидкого продукта пиролиза биомассы в реакциях крекинга на цеолитсодержащих катализаторах в присутствии углеводородов. При этом происходит полное подавление реакций декарбоксилирования и декарбонилирования, которые сопровождаются образованием CO и CO₂; углерод из компонентов продукта пиролиза биомассы практически целиком переходит в газообразные и жидкие углеводороды – пропилен, бутилены, ароматические соединения. Селективность превращения продукта пиролиза биомассы в жидкие углеводороды при этом составляет свыше 70%; в основном, жидкие продукты состоят из углеводородов C₅-C₁₂. Кислород утилизируется в виде воды; присутствие кислородсодержащих соединений в жидком продукте крекинга не зафиксировано. По всей видимости, кислородсодержащие соединения за счет конкурентной сорбции на кислотных центрах цеолита вступают в реакции переноса водорода, являясь его акцепторами. За счет этого достигается «гидрирование» кислородсодержащих соединений с отщеплением кислорода в виде воды и образованием углеводородов.

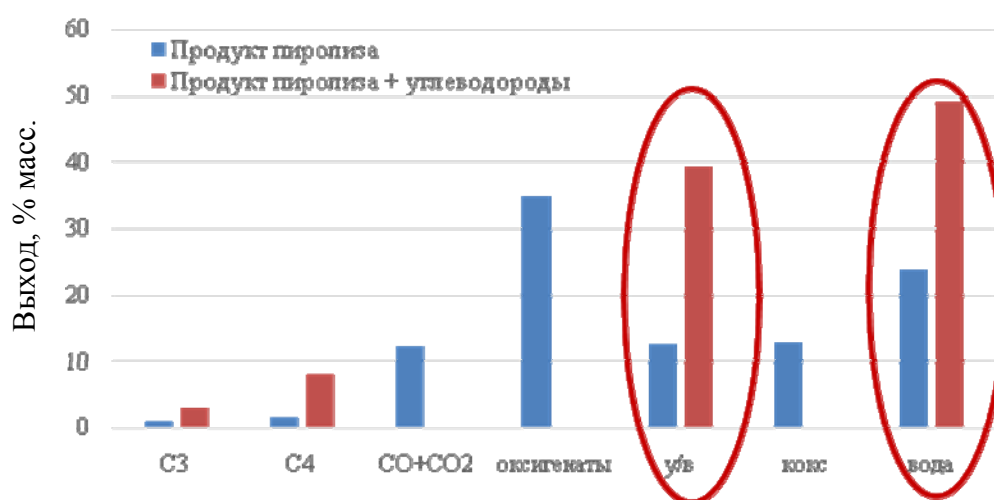


Рисунок 1 – Выход продуктов крекинга продукта пиролиза биомассы.

Каталитические свойства Fe-содержащих суспензий для осуществления синтеза Фишера-Тропша в сларри-реакторе, промотированные щелочными металлами

Дементьева О.С., Чудакова М.В., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

В последнее время все большую актуальность приобретают процессы, реализованные в присутствии наноразмерных каталитических систем. Малый размер частиц таких катализаторов обеспечивает большую площадь поверхности активной фазы контакта, и, как следствие, способствует повышению удельной активности каталитической системы. В связи с этим, исследования, посвященные разработке наноразмерных каталитических систем, активных в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша и выявление основных особенностей осуществления процесса в их присутствии представляется весьма актуальной задачей.

В работе показана возможность снижения концентрации активного компонента каталитической суспензии до 0,5% масс. без существенного изменения активности системы в отношении конверсии исходного сырья, а также установлено влияние концентрации наноразмерных металлсодержащих частиц в составе катализатора на фракционный состав и селективность образования углеводородов в синтезе Фишера-Тропша.

Синтезирован ряд образцов каталитических суспензий и проведена оценка их каталитических свойств в условиях синтеза Фишера-Тропша в сларри-реакторе. Все сформированные катализаторы проявили активность в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Показано, что введение добавки щелочного металла благоприятно сказывалось на активности каталитических систем. Наиболее эффективным промотором оказался калий с концентрацией, равной 0,02 % масс.: данная каталитическая система проявила самую высокую активность в отношении превращения синтез-газа в целевые продукты синтеза. Установлено, что снижение концентрации активного металла от 1 до 0,125 % масс. в составе каталитической суспензии не приводило к существенному изменению активности систем, таким образом была показана возможность осуществления реакции на катализаторе с пониженной концентрацией активной фазы. Установлено влияние концентрации активного металла в составе катализатора на фракционный и групповой состав жидких продуктов реакции: понижение содержания железа приводило к сдвигу молекулярно - массового распределения в сторону образования бензиновой фракции углеводородов (содержание продуктов C₅-C₁₀ возрастало от 51,0 до 56,5 % с одновременным снижением концентрации дизельной фракции от 47 до 38 % масс.).

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168).

Превращение этанола в линейные альфа-спирты в присутствии медьсодержащих катализаторов

Жарова П.А.¹, Чистяков А.В.¹, Тихонова О.Г.², Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИОНХ РАН, Москва

Изучены закономерности превращения этанола в бутанол-1, гексанол-1, октанол-1 в присутствии катализаторов Cu/Al₂O₃ с различным содержанием нанесённой меди (1-5%). В присутствии Cu/Al₂O₃ катализаторов в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние (275°C, P_{EtOH}=120 атм) этанол превращается, главным образом, в бутанол-1 с селективностью 80.2%, суммарная селективность образования линейных α-спиртов составляет 95.5% при конверсии исходного спирта 33.5%. Обнаружено, что зарядовое состояние меди практически не влияет на параметры самоконденсации этанола. В ходе ресурсного эксперимента было показано, что уменьшение конверсии этанола обусловлено агломерацией частиц меди на поверхности оксида алюминия, т.е. уменьшением каталитически активной поверхности.

Установлено, что в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, скорость и селективность реакции резко возрастает. Проведённые исследования кинетических закономерностей образования бутанола-1 из этанола свидетельствует о протекании процесса в кинетическом режиме в случае сверхкритического этанола и переходе в диффузионную область в случае газообразного этанола. Одной из причин повышения скорости превращения этанола в бутанол-1 в условиях его сверхкритического состояния является снижение диффузионных затруднений.

Поскольку процесс разделения этанола и воды является весьма энергозатратным, было изучено влияние содержания воды в исходном этаноле. Обнаружено, что с увеличением концентрации воды от 0 до 20% конверсия этанола резко снижается с 40.5 до 9%, что может быть вызвано хемосорбцией воды на активных центрах катализатора, а также изменением кислотных свойств его поверхности. При этом на селективность образования бутанола-1 присутствие воды практически не влияет.

С использованием широкого ряда методов структурного анализа установлены корреляции между каталитической активностью и строением нанесённых металлических центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1029.2018.3.

Гетерогенно-каталитическая кросс-конденсация биоспиртов

Варданян Г.А., Жарова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Будущее энергетики связано во многом с рациональным использованием альтернативных видов сырья, из которых большое внимание уделяется возобновляемым источникам. Биоспирты, такие как этанол, бутанол и глицерин на сегодняшний день признаны наиболее перспективными первичными продуктами переработки биомассы, являющиеся носителями углеводородного фрагмента топливных компонентов, потребляемых практически всеми видами транспорта. В этой связи, большое значение имеет разработка процессов прямого превращения биоспиртов в углеводородные компоненты топлив. Биоспирты могут быть использованы в качестве моторного топлива или добавки к топливу, однако, по ряду объективных причин предпочтительна их переработка в углеводороды.

Реакция кросс-конденсации позволяет увеличить выход целевых продуктов по сравнению с конверсией индивидуального спирта и значительно расширить спектр используемых реагентов.

В работе представлены данные по превращению индивидуальных биоспиртов и их смесей, содержащих 80 об.% этанола и 20 об.% изопропанола, 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в присутствии Re-W/Al₂O₃ и Re-Ta/Al₂O₃ катализаторов. Установлено, что проведение реакции в проточном режиме приводит к образованию широкой фракции олефинов, в то время как в автоклавном режиме основными продуктами превращения являются высшие спирты. Проведена оптимизация основных макрокинетических параметров реакции для проточного и автоклавного режимов и найдены условия, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов. Структурный анализ катализаторов показал, что высокая активность биметаллических систем, вероятно, достигается за счет наличия катионного рения +7, а также обнаружил сильное взаимодействие наноразмерных оксидов вольфрама, тантала и рения (WO_x, W-O-Al, ReO_y, (ReO₃)_{адс}-O-Al) с поверхностью носителя.

Изучена стабильность действия катализатора и показано, что на протяжении, как минимум, 50 часов непрерывного действия катализатор сохраняет свою активность.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования Re-W/Al₂O₃ и Re-Ta/Al₂O₃ катализаторов для проведения реакций кросс-конденсации биоксианатов с целью получения либо алифатических углеводородов, либо высших спиртов и кетонов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01068.

Кросс-конденсация биооксигенатов в присутствии Pt-Re/Al₂O₃ катализатора

Стодолина Е.П., Жарова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Разработка альтернативных источников энергоносителей, базирующихся на основе возобновляемой биомассы, является одним из приоритетных направлений развития химии.

В рамках данного направления были изучены закономерности совместного превращения этанола с рядом биоспиртов, в т.ч. глицерином, являющимся сопутствующим продуктом производства биодизеля первого поколения. Установлено, что глицерин является наиболее эффективным сореагентом к этанолу в реакциях кросс-конденсации. Его добавка значительно снижает образование легких углеводородов C₁-C₂ и увеличивает на 20-25 % выход целевой алкан-олефиновой фракции, содержащей до 50 мас.% разветвленных углеводородов. Найдено, что наряду с глицерином, перспективными реагентами для процессов кросс-конденсации являются изопропанол и ацетон. Варьирование содержания реагентов в исходной смеси показало, что увеличение количества глицерина более 20 об.% приводит к резкому скачку в образовании смолистых трудноидентифицируемых соединений; увеличение количества ацетона в этаноле приводит к пропорциональному увеличению выхода ароматических соединений; увеличение содержания изопропанола приводит к росту выхода пропилена. Установлены возможные интермедиаты и основные маршруты протекаемых реакций. Так, найдено, что в присутствии Pt-Re/Al₂O₃ катализатора основным маршрутом образования разветвленных олефинов является альдольная конденсация с участием ацетальдегида, образующегося из этанола.

Данные структурных исследований методом XAFS и ПЭМ показали, что высокая селективность катализатора ПР-71 может быть обусловлена формированием биметаллических Pt-Re и Pt-Al кластеров в ходе предварительного длительного восстановления. Платиносодержащие компоненты преимущественно состоят из биметаллических частиц Pt-Re.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01068.

Кросс-конденсация биооксигенатов в присутствии Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора

Левин И.С., Жарова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

В последнее время большое внимание уделяется разработке катализаторов, содержащих биметаллические наноразмерные компоненты. Стимулом для развития этого направления явились многочисленные работы, в которых сообщалось о том, что модификация частиц благородных металлов, в том числе и золота, вторым металлом приводит к неаддитивному возрастанию активности или существенному повышению селективности биметаллического нанокompозита в различных реакциях и процессах. Необычные изменения каталитических свойств при переходе от монометаллических нанокompозитов к биметаллическим вызваны взаимодействием активных компонентов, приводящих к образованию различных типов наноразмерных сплавов и/или изменению электронного строения и/или морфологии металлических нанокompонент.

В работе представлены результаты по изучению взаимосвязи структуры нанесенных наночастиц и их каталитической активностью в реакциях кросс-конденсации биооксигенатов в базовые продукты нефтехимии и компоненты моторных топлив. Отличительной особенностью представленных катализаторов является использование для их создания биметаллических органических комплексов ((PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅] [1], обладающих связью металл-металл, что обеспечивает оригинальность их каталитических свойств.

Проведенные исследования структуры катализатора методом ПЭМ ВР и ЭДС обнаружило, два различных типа платиновых частиц на поверхности носителя: мелкие частицы платины порядка 3-4 нм и кластеры Pt-Sn_{3±δ} с размерами порядка 0.5 нм. Данные РФЭС указывают на состояние Sn²⁺ в катализаторах и монокompонентном Sn/Al₂O₃ в отличие от прекурсора, для которого характерно состояние Sn⁴⁺.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01068.

- 1) Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шеер М., Боденштайнер М. // Координац. химия. 2014. V. 40. № 3. С. 131.

Молекулярные проводники BEDT-TTF с анионами на основе галогенидов висмута

*Жилыева Е.И.¹, Шилов Г.В.¹, Торунова С.А.¹, Флакина А.М.¹, Ван В.К.²,
Любовская Р.Н.¹*

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

При исследовании слоистых органических проводников на основе катион-радикальных солей было показано, что природа разделяющих проводящие слои противоионов оказывает существенное влияние на электропроводящие свойства. В данной работе синтезированы катион-радикальные соли бис(этилендитио)тетрафлуорвалена (BEDT-TTF) с анионами на основе галогенидов висмута(III), (BEDT-TTF)₄Bi₂Cl₉₋₁₀ (**1**), (BEDT-TTF)₄(BiCl₅)_{1.7} (**2**) и (BEDT-TTF)₄Bi₂I₈(PhCl) (**3**), измерены спектры ЭПР и проводимость при комнатной температуре, изучена температурная зависимость сопротивления.

Синтез проводили электрохимическим окислением BEDT-TTF в присутствии электролитов [Ph₄P]BiCl₄, [Et₄N]₃Bi₂Cl₉ и [Bu₄N]BiI₄. В качестве растворителя при получении хлорвисмутатов **1** и **2** использовали *o*-дихлорбензол, содержащий 5% и 30% этанола, соответственно. При синтезе иодовисмутата **3** использовали хлорбензол, содержащий 10% ацетона.

Установлено строение **1** и **2**. В кристаллической структуре **1** и **2** органические проводящие слои δ -типа, состоящие из стопок BEDT-TTF, чередуются с непроводящими неорганическими слоями, которые состоят из связанных между собой в цепочки октаэдров BiCl₆.

Проводимость **1**, **2** и **3** при комнатной температуре равна 2; 0.02 и 3 См/см, соответственно. Измерение температурной зависимости сопротивления показало, что при понижении температуры соединения ведут себя как полупроводники с энергиями активации $E_a=0,036$; 0,026 и 0.025 эВ.

Анализ ширины линии спектров ЭПР **1** и **2** согласуется с рентгеноструктурными данными, показывая, что соединения имеют сходный характер упаковки катион-радикалов в проводящих слоях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-01103) и Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0036.

Иодокадмиаты бис(этилендитио)тетратиафульвалена

Жиляева Е.И., Флакина А.М., Шилов Г.В., Любовская Р.Н.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Ранее было установлено, что использование двухзарядных тетрабромометаллатных анионов тетраэдрической геометрии $[MBr_4]^{2-}$, $M=Hg, Cd, Co$ при синтезе органических проводников на основе катион-радикальных солей тетраатиафульваленов позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих катион-радикальных слоях и/или с различным строением проводящих слоев, $(BEDT-TTF)_4MBr_4(\text{solvent})$ [1]. Таких соединений немного, однако они представляют интерес для изучения механизмов электронного транспорта в квазидвумерных органических проводниках. Иодсодержащие аналоги не были получены.

В данной работе синтезированы слоистые органические проводники на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) с иодокадмиатными анионами θ - $(BEDT-TTF)_4CdI_4(C_6H_4Cl_2)$ (**1**), θ - $(BEDT-TTF)_4CdI_4(C_6H_5Cl)$ (**2**) и θ - $(BEDT-TTF)Cd_{1.38}I_3$ (**3**). Синтез проводили электрохимическим окислением BEDT-TTF в присутствии электролитов $[Bu_4N]_2CdI_4$, $[Bu_4N]CdI_3$ и $[Bu_4N]CdI_3 + CdI_2$, с использованием в качестве растворителей *o*-дихлорбензола, хлорбензола и 1,1,2-трихлорэтана, соответственно.

В кристаллической структуре соединений **1** и **2** проводящие катион-радикальные слои построены из стопок BEDT-TTF двух видов (так называемый θ -тип упаковки), анионные слои состоят из анионов $[CdI_4]^{2-}$ тетраэдрической геометрии и молекул растворителя, чередующихся в шахматном порядке. Соседние катион-радикальные слои в **1** и **2** различаются направлением стопок, что ранее наблюдалось в тетрабромометаллатах $(BEDT-TTF)_4MBr_4(\text{solvent})$ [1]. В отличие от них, в кристаллической структуре **3** все катион-радикальные слои одинаковы, анионные слои образованы октаэдрами CdI_6 и тетраэдрами CdI_4 , связанными между собой в двумерную анионную сетку.

При понижении температуры кристаллы соединений **1** и **2** проявляют металлический характер температурной зависимости проводимости вдоль проводящих слоев до температур 90 и 210 К, соответственно, и полупроводниковый – перпендикулярно слоям. Соединение **3** является полупроводником.

[1] R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, G.V. Shilov, A. Audouard, D. Vignolles, E. Canadell, S.I. Pesotskii, R.V. Lyubovskii. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 24, 3820.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0036.

Влияние концентрации наполнителя на ИК-спектры и топографию поверхности пленок ППК-PbS

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Морозов П.В.², Завьялов С.А.³,
Журавлева Т.С.¹

¹ИБХФ РАН, Москва

²МПУ, Москва

³НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Для пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфида свинца ППК-PbS, полученных методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из кремния, проведены при комнатной температуре исследования ИК-спектров и топографии поверхности (АСМ-метод) в зависимости от концентрации ($C \sim 2 - 90$ об. %) наночастиц PbS. Толщина пленок составила $d \sim 0.5$ мкм. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекулярная структура пленки ППК сохраняется - на всех спектрах хорошо видны полосы, характерные для *n*-замещенного ароматического кольца и насыщенных CH_2 - групп. Кроме того, в спектрах нанокомпозитов с увеличением содержания PbS обнаружены: низкочастотный сдвиг ($\Delta\nu \sim 4-5 \text{ см}^{-1}$) полосы внеплоскостных деформационных колебаний C-H связей ароматического кольца по сравнению с пленкой чистого ППК ($\nu \sim 826 \text{ см}^{-1}$ в пленке чистого ППК); изменения интенсивностей характеристических полос матрицы ППК, появление полос с частотами $\nu \sim 1118$ и 1320 см^{-1} и немонотонное изменение их интенсивностей. Полосы с частотами $\nu \sim 1118$ и 1320 см^{-1} обусловлены, по-видимому, образованием сложных соединений с участием PbS при хранении образцов на воздухе. Из анализа АСМ-изображений следует, что с ростом содержания наполнителя происходит изменение структуры поверхности: меняется размер глобул матрицы, величина среднеквадратичной шероховатости (Rq) и характер распределения глобул матрицы по размерам. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах коррелируют с изменениями в АСМ-изображениях матрицы ППК.

1. Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, с. 28-36.

ИК-спектры тонких пленок полимерных нанокомпозитов на основе ППК и сульфидов, полученных методом VDP

*Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Морозов П.В.², Пирязев А.А.³,
Завьялов С.А.⁴, Журавлева Т.С.¹*

¹ ИБХФ РАН, Москва

² МПГУ, Москва

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва

⁴ НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Проведены исследования при комнатной температуре ИК-спектров пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена (ППК) и сульфидов кадмия, свинца и серы (ППК-CdS, ППК-PbS, ППК-S), полученных методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кремния в зависимости от содержания наполнителя. Измерения ИК-спектров проведены в диапазоне 500 - 4000 см⁻¹. Толщина пленок составила d~0.5 мкм. Обнаружены отличия в ИК-спектрах нанокомпозитов по сравнению с чистым ППК. В области 500-1000 см⁻¹ наблюдался сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний C-H связей ароматического кольца и изменение интенсивностей характеристических полос матрицы ППК для всех образцов с увеличением концентрации наполнителя. Также в области 1000-1800 см⁻¹ обнаружено появление новых полос: $\nu \sim 1118, 1320, 1552, 1575$ и 1608 см⁻¹ - в пленках ППК-PbS, $\nu \sim 1340-1410, 1554, 1570$ и 1605 см⁻¹ - в пленках ППК-CdS. В области 2700-3500 см⁻¹ наблюдался незначительный сдвиг полос валентных колебаний C-H связей в группе -CH₂- и в ароматическом кольце, а также изменение их интенсивностей и ширины. Полученные ИК-спектры нанокомпозитов ППК-сульфиды указывают на изменения, происходящие в матрице, и появление новых соединений, обусловленных присутствием наночастиц.

Измерения ИК-спектров выполнены при поддержке стипендии Президента РФ СП-2238.2016.1.

Мезопористые наноматериалы на основе твердых растворов диоксида церия: получение и свойства

Загайнов И.В.
ИМЕТ РАН, Москва

Нанокристаллический диоксид церия – уникальный полифункциональный материал, широкий спектр применений которого связан с комплексом особых физико-химических свойств, включая ярко выраженную зависимость таких важных параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства от размерного фактора. Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность. Допирование диоксид церия позволяет увеличить его OSC и подвижность решетки кислорода.

Изучено влияние состава исходных нанокристаллических порошков твердых растворов диоксида церия Cu-Mn-Zr-Ce-O каталитические свойства. Размер кристаллитов всех образцов составляет около 7-9 нм и не зависит от отношения Cu/Mn. Согласно ПЭМ, все порошки состояли из агрегатов частиц, а размер отдельных отдельные частицы составлял около 4-9 нм. Наблюдалось увеличение удельной поверхности с увеличением содержания марганца или уменьшение с добавлением циркония. Распределение пор по размерам пор было полимодальных: в диапазоне 2-25 нм для систем Cu-Mn-Ce-O и 2-40 нм для Cu-Mn-Zr-Ce-O. Полученные порошки были испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO в модельной газовой смеси. Температура полного окисления CO была 200-300°C для Cu-Mn-Ce-O и 300-400°C для Cu-Mn-Zr-Ce-O. В обеих системах оптимальный состав катализатора описывается формулой $Cu_{0.08}Mn_{0.02}(Zr_{0.1})Ce_{0.9}O_2$ (температура 100% окисления 215 и 310°C систем с и без Zr, соответственно). При сравнении лучшего катализатора с другими системами на основе диоксида церия других авторов при близких условиях испытания каталитическая активность разработанных систем была выше (температура полного окисления CO ниже на 70-150°C).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-73-10331.

Литература.

1. Zagaynov I.V., Konovalov A.A., Koneva E.A. Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions // *Letters on Materials*, 2018, v. 8, p. 135-139.
2. Zagaynov I.V., Naumkin A.V., Grigoriev Yu.V. Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, v. 236, p. 171-175.

Влияние колебаний, шероховатости и деформированности поверхности на ее поверхностную энергию при адсорбции

Титов С.В.¹, Зайцева Е.С.², Воронцов П.С.², Товбин Ю.К.^{2,3}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

³ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Состояние поверхности твердого тела играет важную роль в расчете адсорбционных характеристик. В работе разработаны атомистические модели адсорбции с учетом эффектов колебаний атомов адсорбента и адсорбата на плоской открытой поверхности в случае равновесного состояния системы, а также шероховатости и разной степени деформированности поверхности неравновесного состояния адсорбента, влияющие на изотермы и другие равновесные характеристики границы раздела твердое – мобильная фаза (пар и/или жидкость).

В первом случае рассчитывается свободная энергия системы и исследуется зависимость поверхностного натяжения как функция температуры. Во втором случае аналогом поверхностного натяжения является поверхностная энергия твердого тела, которая анализируется в зависимости от степени заполнения поверхности при адсорбции для разных температур.

Обсуждаются четыре типа равновесных ситуаций: адсорбция пара на твердом теле для условий, отвечающих сосуществующим фазам, адсорбция жидкости на твердом теле для условий, отвечающих сосуществующим фазам, адсорбция пара на твердом теле иного вещества и адсорбция жидкости на твердом теле иного вещества.

Разработаны программы для расчета поверхностного натяжения в четырех указанных случаях для всего температурного диапазона (от температуры плавления до критической температуры), и исследованы температурные зависимости адсорбции.

Эффекты шероховатости поверхности твердого тела моделируются с помощью предварительного описания создания равновесной границы раздела пар – жидкость, которая подвергается мгновенному закаливанию, либо флуктуационным переходом между двумя рассматриваемыми состояниями поверхности.

Эффекты деформированности твердого тела моделируются с помощью свойств поверхностных структур твердого тела, отвечающих замороженным состояниям известных состояний твердого тела, находящихся под нагрузкой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

Изучение термического разложения 2,4-бис(диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триамина методами ДСК и масс-спектрометрии

Захаров В. В., Шастин А. В., Чуканов Н. В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК и масс-спектрометрии в диапазоне температур 300–650 К, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx изучено термическое разложение энергоемкого соединения 2,4-бис(диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триамина (**I**) при скоростях нагрева от 1 К/мин до 10 К/мин, продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, массе навесок 3.2 – 7.3 мг. На рис. 1 представлены ДСК кривые при термическом разложении **I** при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости токов ионов продуктов разложения от температуры, наблюдаемые при нагреве **I** со скоростью 1.0 К/мин. Теплота разложения **I** в исследованном диапазоне температур найдена равной 139.1 ± 13.5 кДж/моль.

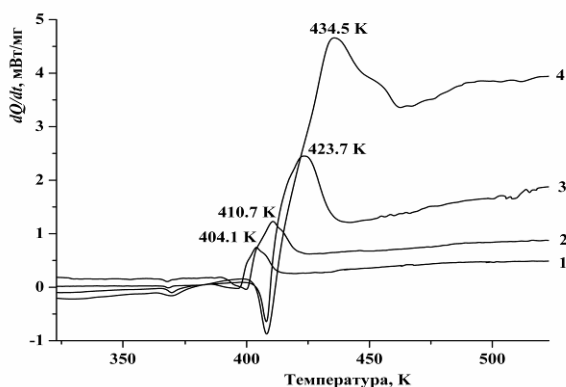


Рис. 1 ДСК кривые термического разложения **I** при различных скоростях нагрева (К/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**), и 10 (**4**).

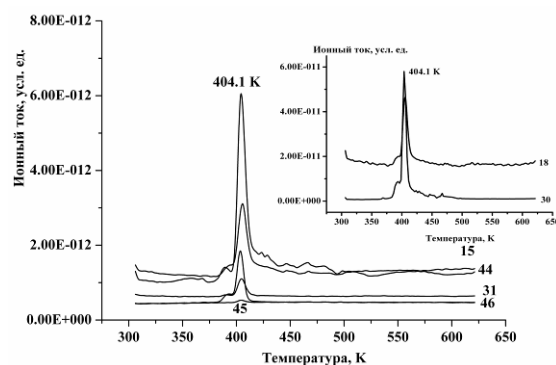


Рис. 2. Зависимости токов ионов с $m/e = 15, 18, 30, 31, 44, 45, 46$ от температуры, наблюдаемые при нагреве **I** со скоростью 1.0 К/мин

При масс-спектрометрическом изучении газообразных продуктов разложения **I**, проведенном синхронно с исследованием тепловых эффектов, были зафиксированы пики (рис. 9) при $m/e = 15$ (CH_3^+), 18 (H_2O^+), 30 (NO^+), 31 (OCH_3^+), 44 (N_2O^+), 45 (HN_2O^+) и 46 (NO_2^+), что соответствует образованию метил- и/или метокси-содержащего летучего соединения, NO, N_2O , H_2O и NO_2 в качестве основных газообразных продуктов термического разложения **I**

Для определения кинетических параметров термического разложения ДНДП было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I**, определенные по уравнению (1), равны, соответственно, 102.0 ± 4.1 кДж/моль и $10^{(7.3.1 \pm 0.6)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9953$).

[1]. Kissinger H.E., *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 – 1706.

Супрамолекулярные системы на основе ПАВ и макроциклов для повышения растворимости и биодоступности гидрофобных лекарственных веществ

Захаров В.М.¹, Гаврилова Е.Л.¹, Захарова Л.Я.^{1,2}, Синяшин О.Г.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Разработка лекарственных средств новых поколений включает решение двух взаимосвязанных проблем: синтез биологически активных соединений и создание систем их доставки к больным клеткам. В качестве таких транспортеров успешно используются наносистемы (наноконтейнеры) на основе амфифильных соединений. Несмотря на то, что к настоящему времени исследован широкий ряд подобных наноконтейнеров, проблема поиска новых более эффективных системах является актуальной в связи с возрастающими требованиями к эффективности, экономичности и безопасности формулировок. Важным свойством наноконтейнеров является эффективность и контролируемость процессов связывания и высвобождения лекарств. Нами разработаны системы на основе амфифильных и макроциклических соединений, позволяющих направленно регулировать морфологию бинарных систем и, опосредованно, эффективность загрузки наноконтейнеров. В качестве макроциклов использованы каликсарены различной природы, в том числе, содержащие природные (аминокислотные) фрагменты. Установлены размеры частиц, поверхностный заряд, сольubilизационная емкость в отношении спектральных зондов, новых и коммерческих лекарственных веществ. Применение каликсареновой матрицы позволяет снижать токсичность формулировок, усиливать спектр межмолекулярных взаимодействий за счет π-стекинга эффектов, инклюзивного связывания и функционализации обоих ободов, достигать избирательного связывания активных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00073).

Топологические и оптические свойства пленок сульфида кадмия, легированного ионами Ag^+ , Cu^{+2}

Звягина О.В., Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Нитута А.Н., Проскурина Е.Ю.
Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Халькогениды металлов позволяют создавать полупроводниковые материалы, в которых химические и физические свойства зависят от их состава и примесей, вводимых непосредственно во время синтеза. В данной работе представлены результаты исследования свойств пленок сульфида кадмия, легированных ионами серебра и меди в концентрации 10^{-6} ат. %. Исследуемые образцы были получены методом пиролиза аэрозоля тиомочевинных координационных соединений $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ при температуре 673 К. В качестве легирующей добавки использовали AgNO_3 и CuBr_2 .

При использовании малых концентраций активных примесей пленки CdS сохраняют структуру вюрцита и преимущественную ориентацию кристаллитов $\langle 001 \rangle$. Примеси ионов меди и серебра в малых количествах формируют внутри запрещенной зоны донорные уровни, благодаря которым примесь меди увеличивает интенсивность люминесценции, а серебро – фотопроводимость. Одновременно эти легирующие добавки изменяют топологию поверхности пленок сульфида кадмия, что может оказывать влияние на скорость роста пленки. Анализ и сравнение морфологии поверхности образцов проводилось по двум параметрам: среднее арифметическое отклонение профиля поверхности R_a и среднеквадратичная шероховатость R_q . Площадь сканирования составляла 5Ч5 мкм. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Сравнительная характеристика топологических параметров

Образец	R_a , нм	R_q , нм
CdS	16,9	8,27
CdS: Ag^+	26,3	80,84
CdS: Cu^{+2}	4,08	5,10

Из полученных результатов видно, что при введении примеси ионов меди поверхность пленок CdS приобретает менее развитый рельеф, а добавление ионов серебра влечет увеличение степени развития морфологии поверхности. Неровности поверхности на подложке снижают барьер зародышеобразования и позволяют пленочной структуре кристаллизоваться в различных направлениях до наступления конечной стадии, на которой скорость роста уменьшается и, в итоге, прекращается вообще (“эффект насыщения роста”).

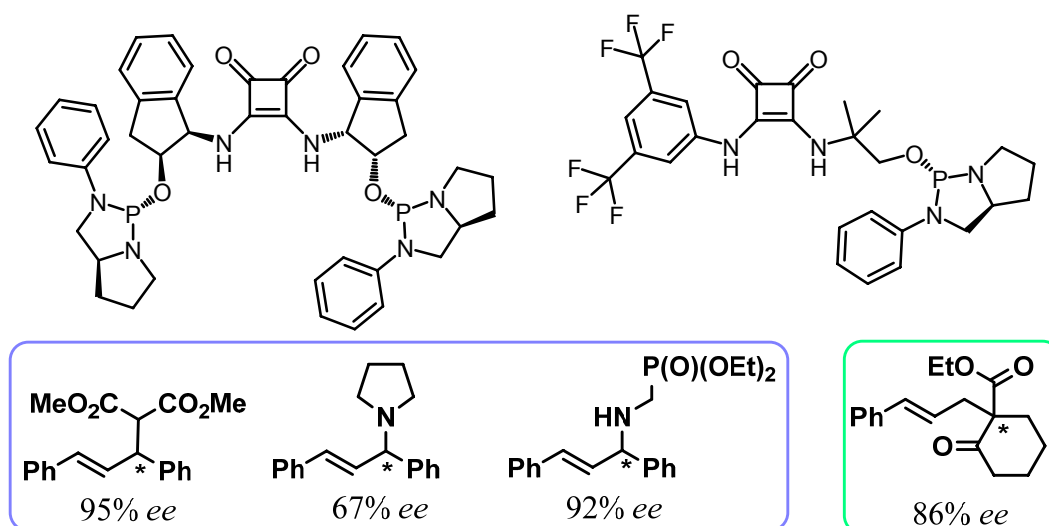
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

Хиральные индукторы фосфитной природы на основе гидроксилсодержащих амидов

Зимарев В.С., Максимова М.Г., Трунина В.М., Захаров С.И.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Амиды квадратной кислоты представляют собой интересный и эффективный класс органокализаторов, находящих применение в асимметрических реакциях восстановления замещенных кетонов бораном, переноса водорода к прохиральным кетонам, а также формирования связей углерод-углерод и углерод-фосфор путем присоединения соответствующих С- и Р-нуклеофилов к алифатическим *транс*-нитроалкенам. Поэтому синтез фосфорсодержащих лигандов на базе скварамидов и их применение в металлокомплексном катализе является перспективным направлением.

Прямым фосфорилированием соответствующих гидроксилсодержащих амидов квадратной кислоты получены неизвестные ранее диамидофосфитные лиганды, располагающие асимметрическими атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов.



Полученные лиганды протестированы в Pd-катализируемом аллильном алкилировании и аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (в том числе с применением диэтил(аминометил)фосфоната в качестве редкого нуклеофила) и в алкилировании коричневого ацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом с достижением 67-95% *ee* при количественной конверсией исходных субстратов.

The role of the catalyst in the synthesis of acetylene alcohols based on calcium carbide

¹Ziyadullaev O.E., ²Otamukhamedova G.Q., ¹Samatov S.B.,
¹Chirchik State Pedadodical Institute, Chirchik, Uzbekistan
²National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

In the catalytically system of Cs₂CO₃/DMSO/2H₂O on the basis of cyclic ketones and calcium carbide synthesized new aromatic acetylenic alcohols systematic analysis of the effect of various factors on the yield of the products. Scientific bases the effect of the structure of the ketone molecules, direct and able ramified radicals with >C=O group in the synthesis process;

Currently, the global diversification of oil and gas industry, including the introduction of innovative technologies in the petrochemical or heavy organic synthesis in modern conditions is 62-67%. Chemical processing of oil and gas as well as obtaining on the basis of thin organic synthesis products and materials for agriculture, chemical, pharmaceutical, textile, energy, automotive and aircraft industries is highly effective.

Synthesis of acetylene alcohols: To a vial was added 0.163 g Cs₂CO₃ (0.5 mmol), 0.200 g CaC₂ (2.5 mmol), cetone (1,0 mmol) and 3 mL (DMSO/H₂O 50:1). The mixture was bubbled with argon for 10 minutes and the reaction was stirred at 60 °C for 8 hours. The reaction was extracted with 50 mL ethyl acetate and washed with 3 Ч 10 mL brine. The organic layer was dried over Na₂SO₄, concentrated in vacuo and the crude product was purified by column chromatography (hexane/ethyl acetate: 5/1). All products gave satisfactory spectroscopic data. The NMR spectra data of compounds **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**, **2j**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f** and **3j** and also was proposed law-presented scheme of carrying out reactions.

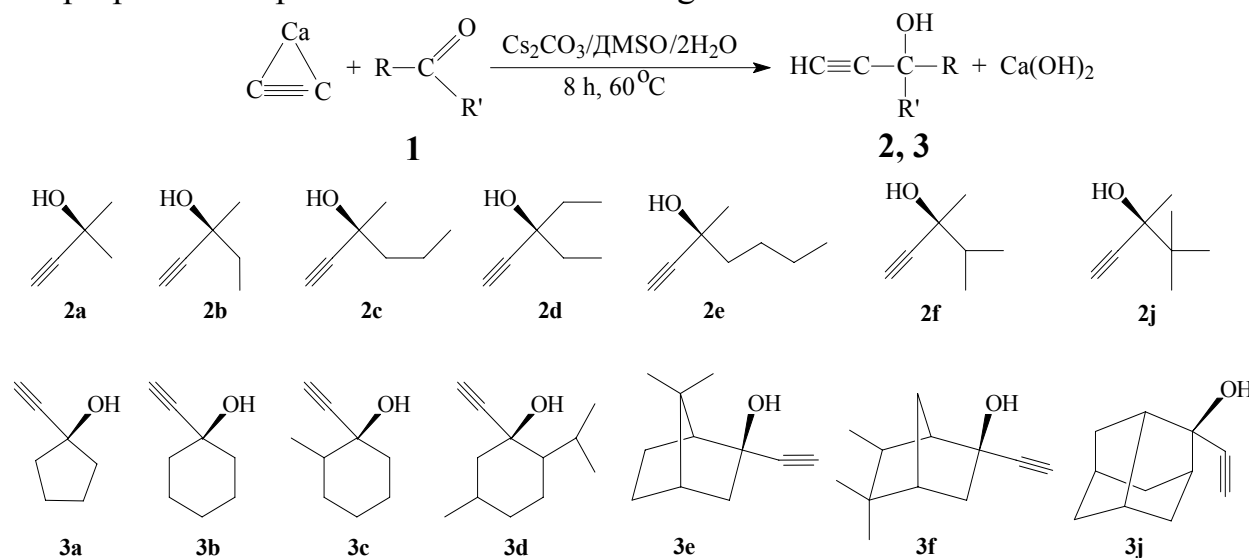


Fig. 1. Acetylene alcohols

СТМ-исследование наночастиц меди на графите

Зубкова Е.И.¹, Кирсанкин А.А.²

1. ИХФ им. Н.Н.Семёнова, Москва

2. ИХФ им. Н.Н.Семёнова, Москва

Наночастицы меди на сегодняшний день считаются одними из самых перспективных с точки зрения их практического применения в катализе, нанoeлектронике и медицине. В связи с этим особенно актуально стоит задача синтеза наночастиц меди с заданными свойствами – размерами, формой и химическим составом.

Наночастицы меди были синтезированы методом пропитки. В качестве прекурсора использовался водный раствор нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ концентраций 10^{-5} г/мл. Раствор прекурсора наносился на очищенную поверхность высокоориентированного пиролитического графита. После высыхания раствора образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался при давлении 10^{-8} Торр и температуре 500 К в течение 40 ч. При прокаливании раствор прекурсора разлагается с образованием оксида меди(II) и газообразных оксида азота(IV) и кислорода, которые откачиваются из камеры.

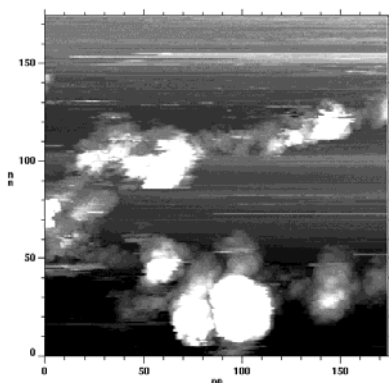


Рис.1. Изображение агломератов наночастиц меди на поверхности графита

С помощью сканирующего туннельного микроскопа были получены топографические изображения наночастиц на поверхности графита. Например, на рисунке 1 изображены отдельные агломераты наночастиц меди на поверхности графита.

Также были выполнены спектроскопические измерения, согласно которым было подтверждено, что химический состав полученных наночастиц соответствует нестехиометрическому оксиду меди.

Поверхностно-усиленная спектроскопия комбинационного рассеяния в исследовании сывороточного альбумина человека при сепсисе

Зюбин А.Ю.¹, Самусев И.Г.¹, Александров К.Ю.¹, Матвеева К.И.¹,
Слежкин В.А.², Брюханов В.В.¹.

1. ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград.

2. ФГБОУ ВО «КГТУ», Калининград

В настоящее время ведется активный поиск неинвазивных спектральных методов для исследования биологических структур [1]. Спектроскопия комбинационного рассеяния широко применяется в исследованиях биологических молекул. Ввиду индивидуального подхода к постановке эксперимента комбинационного рассеяния для отдельного биологического объекта, так сложностей, возникающих при интерпретации спектральных данных, разработка методологии спектрального анализа для анализа отдельных биологических объектов является актуальной.

В настоящей работе, с применением спектроскопии комбинационного рассеяния и тонких пленок серебра, синтезированных электрохимическим методом, исследована вторичная структура белковых молекул при патологии (сепсис) на структурированной серебряной поверхности. Показана идентификация конформационных изменений вторичной структуры.

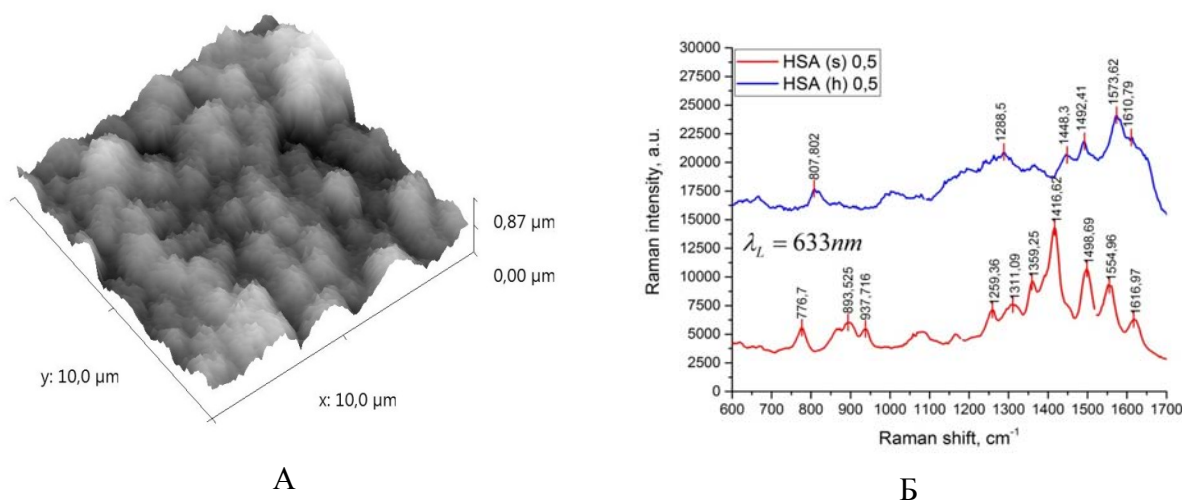


Рисунок 1. Островковая серебряная пленка - (А), спектр КРС - (Б)

В работе произведены расчеты коэффициентов усиления комбинационного рассеяния света для молекул белка, адсорбированного на наноструктурированных серебряных пленках

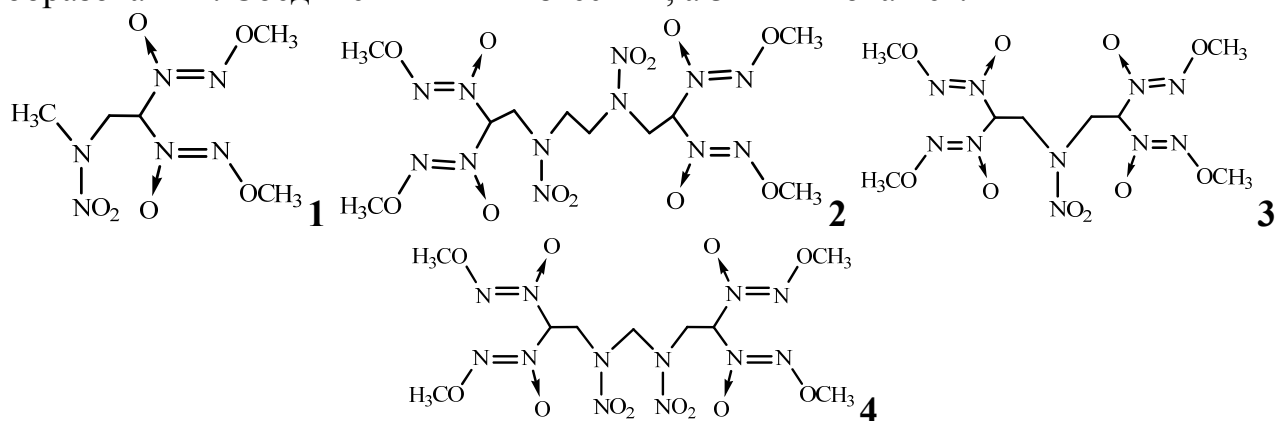
1. Литература

1. Scully, M. O., et al. "FAST CARS: Engineering a laser spectroscopic technique for rapid identification of bacterial spores." Proceedings of the National Academy of Sciences 99.17 (2002): 10994-11001

Термохимические и энергетические характеристики N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминов

Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Для соединений **1-4**, содержащих в одной молекуле 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильные и нитраминные группы, вычислены стандартные энтальпии образования. Соединения **1** и **2** известны, а **3** и **4** – пока нет.



Соединение	Брутто формула	α	H%	ΔH_f° , кДж/моль, расчет	ρ , г/см ³ , оценка
1	C ₅ H ₁₂ N ₆ O ₆	0.375	4.76	80	1.526 (эксп.)
2	C ₁₀ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₂	0.38	4.38	200	1.55
3	C ₈ H ₁₈ N ₁₀ O ₁₀	0.37	4.34	240	1.55
4	C ₉ H ₂₀ N ₁₂ O ₁₂	0.43	4.1	240	1.60

С помощью термодинамических расчетов оценена перспектива применения соединений **1-4** в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). Показано, что соединения **1-4**, содержащие довольно много водорода (H%) с невысоким кислородным коэффициентом (α), целесообразно использовать в качестве компонентов-охладителей для композиций СТРТ с пониженными температурами сгорания (T_c), но максимально высокими уровнями специфического и приведенного импульсов (I_{sp} и $I_{ef}(n)$). Это достаточно распространенная и востребованная задача. Например, базовая бинарная композиция АС + октоген имеет $I_{sp} = 251.1$ с при плотности 1.826 ($I_{ef}(3) = 254.2$ с) и $T_c = 3170$ К. Задачу снизить T_c , например, до 3000 К можно решить заменой части октогена (20-30%) соединениями **1-4**. При этом при сохранении доли связующего 18 об.% можно получить значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$ до 247-248 с каждая.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем») с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Новые железосодержащие композитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе целлюлозы

Иванцов М. И., Сергеев Д. И., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

Приготовление катализаторов для синтеза Фишера-Тропша имеет определенные трудности, связанные с необходимостью их активации перед синтезом, которая проводится в присутствии монооксида углерода высокой чистоты при повышенных температурах. Вследствие этого разработка новых способов получения катализаторов представляет перспективную область деятельности.

В настоящей работе предложена методика, согласно которой активная фаза катализатора формируется на стадии его приготовления: прекурсор железосодержащей фазы, распределенный на носителе, в структуре которого находятся углеродсодержащие звенья полимера, при повышенной температуре взаимодействует с углеродом с формированием карбида Хега, проявляющего активность в синтезе Фишера-Тропша.

Показано, что повышение температуры деструкции прекурсора в целом приводит к уменьшению активности катализатора в отношении конверсии синтез-газа в углеводороды и кислородсодержащие продукты. Высокая степень превращения сырья (более 90%) на образцах с температурами получения 250 и 350°C была зафиксирована при 300°C, тогда как конверсия синтез-газа в присутствии катализатора обработанного при 500°C линейно возрастает при повышении температуры синтеза, достигая 76% при 380°C. Образец, полученный при 350°C, проявляет наиболее оптимальные свойства. Линейность зависимости конверсии от температуры является отличительной особенностью катализатора, обработанного при 500°C. Данный факт представляет интерес, поскольку он даёт возможность изменять производительность процесса, варьируя температурные условия синтеза. Отличительной особенностью данного вида катализаторов является чрезвычайно высокий выход газообразных углеводородов C₁-C₄. Увеличение температуры обработки катализатора более селективно образуются углеводороды с меньшей длиной цепи. Так, в ходе синтеза на образце с наибольшей температурой прокаливания при равных значениях конверсий с большей селективностью образуются газы состава C₁-C₂. На прочих образцах газы C₃-C₄ являются преобладающими продуктами.

Такая же зависимость наблюдается и для жидких углеводородов. При увеличении температуры разложения прекурсора с 250 до 350°C наблюдалось повышение доли бензиновой фракции от 56 до 66%, тогда как содержание углеводородов C₁₁-C₁₈ уменьшается с 34 до 28 %.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН

Получение трехмерных нанокомпозитов на основе опаловых матриц и аэрогелей при обработке ксерогелей спиртами в сверхкритических условиях

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Материалы, созданные на основе опаловых матриц (ОМ) представляют собой яркий пример трехмерных упорядоченных структур в наноразмерном диапазоне. ОМ состоит из монодисперсных сферических глобул диоксида кремния с плотнейшей шаровой упаковкой. Порядок заполнения пустот в ОМ различными веществами, имеющими тот или иной контраст плотности, диэлектрической проницаемости или показателя преломления (металлы, оксиды и др.), не только обуславливает свойства композитного материала (магнитные, проводящие, оптические, люминесцентные, сегнетоэлектрические и др.), но и оказывает влияние на структуру 3D-композита в целом.

[1, 2]. Следует отметить, что заполнение пустот в ОМ может быть двух видов, это или полное заполнение всех структурных пустот, или преобладающее заполнение тетраэдрических пустот и сужений между пустотами (в силу их меньших размеров над октаэдрическими), осуществить заполнение только октаэдрических пустот в ПШУ опаловой матрицы достаточно проблематично.

Использование золь-гель технологий при заполнении порового пространства ОМ предусматривает последовательное многоэтапное пропитывание кремнезолом с промежуточными температурными обработками и способствует заполнению пустот меньшего размера и перекрытию переходов между пустотами, при этом октаэдрические пустоты ОМ, в силу их большего размера, остаются объемно незаполненными.

Разработаны способы синтеза аэрогеля на основе SiO_2 легированных РЗЭ в пустотах 3-D опалоподобных структур в СК условиях изопропанола с целью объемного заполнения пустот плотнейшей шаровой упаковки ОМ. Показаны условия СК сушки легированных РЗЭ гелей при обработке 3D упорядоченных нанокомпозитов на основе ОМ.

[1] Ивичева С.Н., Куцев С.В., Каргин Ю.Ф., Аладьев Н.А. Глобулярные и прозрачные нанокомпозиты на основе опаловых матриц и кремнезольей легированных европием. Неорганические материалы. 2014. Т.50, Вып. 3., с.275-284.

[2] S.N. Ivicheva, Yu. F. Kargin, V.S. Gorelik. Globular and optically transparent photonic crystals based on 3D-opal matrix and REE. Physics Procedia Volume 86, 2017, Pages 98-104.

Особенности синтеза сиалона с использованием золь-гель метода

Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.

ИМЕТ РАН, Москва

Исследованы структурные и морфологические особенности сиалонов, полученных при использовании разных прекурсоров (нитрида кремния, нитрида алюминия и смеси нитридов кремния и алюминия) с нанесением соответствующего оксида кремния или алюминия, золь-гель методом при одинаковых условиях обжига (время, температура (1600-1700°C), давление) в печах с графитовым нагревателем в атмосфере азота.

Сравнительный анализ структурных и морфологических особенностей сиалонов, полученных в одинаковых условиях из различных прекурсоров проводился при использовании реакционных смесей из расчета на одинаковый состав $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$: 1 – $\text{AlN} + \text{SiO}_2$ (условное обозначение SiAlON-I); 2 – $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-II); 3 – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-III) и при использовании смешанного золя 4 – $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-IV). Расчетные количества оксидов кремния или алюминия вводились в реакционные смеси на основе нитридов в виде нейтральных или кислых зольей, полученных на основе алкоксидов кремния или алюминия (тетраэтоксисилана или втор-бутоксиды алюминия), простых или многоатомных спиртов, органических и минеральных кислот. Полученные с применением алкоксотехнологий оксиды алюминия и кремния отличаются по структурным и текстурным характеристикам от традиционных кристаллических разновидностей и аморфных гидроксидов, полученных методом соосаждения, а варьированием условий гидролиза можно влиять на основные характеристики конечного продукта, в том числе на его фазовый состав, распределение в объеме реакционной смеси и дисперсность. Использование свежеприготовленных зольей позволяет более равномерно распределять по поверхности зерен нитридов оксидную составляющую и вводить различные легирующие (например, спекающие или люминесцентные) добавки с состав конечного материала и керамики. Поликонденсацию промежуточных продуктов можно контролировать подбором pH среды, концентрации, растворителя и температуры. Кроме того, температуры фазовых переходов продуктов золь-гель технологий обычно имеют другие значения, по сравнению с кристаллическими оксидными смесями и могут способствовать спеканию керамических образцов при более низких температурах и самим выступать в качестве спекающих добавок.

Показано влияние состава материала предшественника на фазовый состав конечного продукта и морфологические особенности порошков, полученных в одну стадию обжига в атмосфере азота.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00630.

Взаимосвязь электрического сопротивления изоляции из поливинилхлорида и биомассой микроскопического гриба *Aspergillus niger*

¹Калинина И.Г., ¹Гумаргалиева К.З., ²Семенов С.А., ¹Казарин В.В.,
¹Жданова О.А.

¹ИХФ РАН, г. Москва.

²ИФХЭ РАН, г. Москва

В данной работе изучено изменение электрического сопротивления изоляции (R) поливинилхлоридного пластиката (ПВХ) в период роста на материале биомассы гриба *A. niger*. Испытания проводили в соответствии со стандартизированной методикой определения стойкости материалов и изделий к воздействию микроскопических грибов. Определяли кинетику изменения R ПВХ пластиката. Его измерение проводили, не удаляя с образцов образовавшуюся на них биомассу микроорганизмов и после ее удаления. Параллельно, в аналогичных условиях, испытывали контрольные (не зараженные грибом) образцы. Образцы помещали в камеру, где поддерживали температуру $+29 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительную влажность более 95%. Продолжительность испытаний – 25 суток. За этот период времени величина биомассы *A. niger* на ПВХ пластикате достигает своего максимального значения. Измерение R проводили тераомметром Е6-13А. Величина R ПВХ до испытаний (исходная) составляла $R_0 = 7,1 \times 10^{11}$ Ом. Измерения электрического сопротивления изоляции образцов очищенных от биомассы (R) и контрольных образцов (R_K) показали, что в течение всего времени испытаний, величины R и R_K отличаются незначительно (отношение $R/R_K \sim 1$) и близки к исходному (определенному до постановки на испытания) значению R_0 . Снижение R ПВХ пластиката при развитии на нем микроскопического гриба наблюдается только при сохранении их контакта, когда измерение диэлектрической характеристики проводили без удаления биомассы с поверхности полимера. Таким образом, установленное изменение электрического сопротивления изоляции носит обратимый характер. Обнаружено, что менее чем через 20 часов инкубации, происходит его снижение на два порядка (до величины $6,3 \times 10^9$ Ом) по сравнению с исходным. При этом степени снижения R для образцов находящихся под воздействием микроорганизмов и контрольных практически не отличаются. Затем в течении примерно 180 ч электрическое сопротивление изоляции остается стабильным по величине. Можно заключить, что рассмотренное изменение R не связано с жизнедеятельностью микроорганизма, но обусловлено, вероятно, воздействием на материал влаги атмосферного воздуха (как указано выше, эксперименты проводили при 100% относительной влажности). Обнаружили синхронность в изменении (R) и увеличении биомассы гриба на ПВХ через $\sim 210 \dots 220$ часов инкубации образцов, когда, как принято считать, завершается фаза адаптации микроскопического гриба к материалу. Затем рост сопровождается монотонным снижением величины R , которое завершается при прекращении увеличения количества биомассы на изоляции (после ~ 550 часов испытаний).

Обращает на себя внимание, что изменение R происходит в основном при контакте ПВХ с биомассой в фазе ее, так называемого, экспоненциального роста (в период от 210 до 400 часов). В этой фазе гриб имеет максимальную биосинтетическую активность и, следовательно, наиболее вероятно существенное увеличение количества продуцируемых им агрессивных к изоляции метаболитов, обуславливающих наблюдаемое изменение ее диэлектрических свойств. Результаты экспериментальных данных хорошо аппроксимируются аналитическим выражением, основанным на уравнении мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, связывающим концентрации вещества в растворе и на твердой поверхности. В случае справедливости адсорбционной гипотезы изменение электрического сопротивления должно подчиняться этому уравнению.

Уравнение может быть использовано для разработки методики прогнозирования технического состояния электропроводов при воздействии микробиологического фактора.

Авторы выражают благодарность ФАНО России (Государственное задание 0082-2014-0009, АААА-А17-117040610309-0) за финансовую поддержку работы.

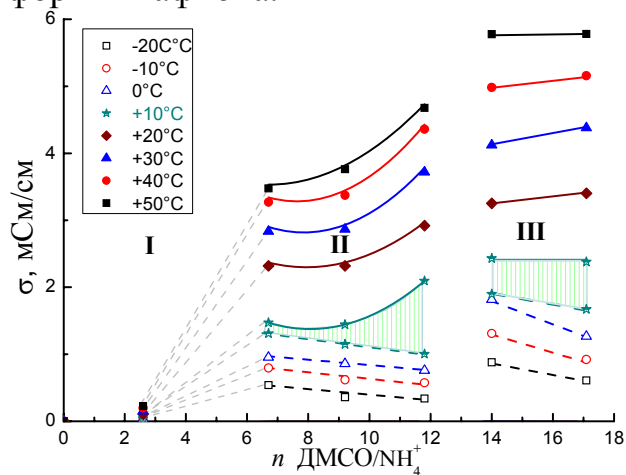
Влияние ДМСО на физико-химические свойства аммонийной формы Нафиона

Каюмов Р.Р.¹, Радаева А.П.^{1,2}, Шмыглева Л.В.¹, Сангинов Е.А.¹,
Добровольский Ю.А.¹

¹ ИПХФ РАН, Черноголовка

² МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Поиск новых материалов с высокими транспортными свойствами имеет важное значение для создания энергоемких и эффективных электрохимических источников тока. Одним из перспективных типов таких устройств являются аммиачные топливные элементы. Известно лишь, что катионы аммония относятся к числу самых высоких проводников наряду с H^+ и Ag^+ (до $6 \cdot 10^{-3}$ См/см) [1-3]. Однако до сих пор не ясны причины такой высокой проводимости. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния количества ДМСО на физико-химические свойства аммонийной формы Нафиона.



Зависимость ионной проводимости мембран от содержания ДМСО.

(наблюдается 3 области). В докладе будут представлены данные по синхронному термическому анализу, дифференциальной сканирующей калориметрии в отрицательном температурном диапазоне, ИК-спектроскопии и измерениях импеданса.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (контракт № 17-79-30054).

[1] Suzuki S., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // J. Power Sources 208 (2012) 257–262.

[2] Gebel G., Aldebert P., Pineri M. // Polymer. 1993. V. 34. P. 333.

[3] Yeo R.S., Cheng C.-H. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 5733

В докладе будет показано, что молекулы ДМСО имеют разную координацию с ионами аммония в зависимости от содержания растворителя. Координация ДМСО влияет на толщину, энтальпию испарения и электротранспортные свойства образцов. На рисунке показано, что ионная проводимость изменяется ступенчато с увеличением содержания ДМСО в мембране

Новые жёсткоэластичные материалы на основе полукристаллических полимеров

Аржакова О.В., Долгова А.А., Кечекьян П.А., Волынский А.Л.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Изучено влияние предварительной ориентации в физически активной жидкой среде (ФАЖС) пленок полукристаллического полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) до различных степеней вытяжки на его структурно-механический отклик при последующем деформировании на воздухе. Предварительную ориентацию проводили при растяжении пленок ПЭВП в *n*-гептане по механизму делокализованного крейзинга до степеней деформирования от 50 до 175%, после чего образцы выдерживали в свободном состоянии на воздухе в течение 24 часов. Показано, что процесс деформирования пленок ПЭВП в ФАЖС сопровождается развитием в образце значительной пористости, величина которой в зависимости от степени вытяжки достигает ~50%. Установлено, что усадка вдоль направления вытяжки составляет ~90-95%, и после достижения равновесной усадки образцы являются монолитными, непористыми.

Показано, что повторное деформирование предварительно ориентированного ПЭВП на воздухе проходит при существенно меньших напряжениях по сравнению с исходным ПЭВП. Установлено наличие ярко выраженных перегибов на динамометрических кривых, соответствующих степени предварительной ориентации полимера в ФАЖС. По достижении степени предварительной ориентации ПЭВП механические кривые воспроизводят ход кривой исходного полимера при деформировании на воздухе.

Установлено, что деформирование предварительно ориентированных в ФАЖС образцов ПЭВП на воздухе сопровождается развитием в образцах пористости. Общая пористость образцов при повторном цикле растяжения на воздухе несколько ниже значений пористости исходного ПЭВП при его первичном растяжении в *n*-гептане, и максимальная пористость (~20%) характерна для ПЭВП, предварительно ориентированного в *n*-гептане на 175%.

Таким образом, предварительно ориентированные в ФАЖС образцы ПЭВП являются аналогами типичных жёсткоэластичных полимеров со всем комплексом присущих данному классу полимеров свойств. Предложен механизм низкотемпературной усадки и восстановления пористости при повторном, в том числе при циклическом нагружении ПЭВП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00882_а.

Получение газоразделительных мембран на основе ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга

Кечекьян П.А., Аржакова О.В., Рухля Е.Г., Долгова А.А., Волынский А.Л.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Деформирование полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС) по механизму крейзинга приводит к формированию в полимере наноразмерной пористости, изолированной от внешнего пространства плотным непористым слоем скоагулировавшего полимера. Данный подход использован для получения газоразделительных мембран на основе аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ), деформированного в ААС (*n*-пропанол) по механизму классического крейзинга. Исследованы зависимости коэффициентов проницаемости газов (CO_2 , O_2 , H_2 , Ar , He) от степени вытяжки (10-50%) для образцов ПЭТФ после деформирования в ААС по механизму крейзинга. Коэффициенты проницаемости (P) для всех исследованных газов экстремально зависят от степени вытяжки ПЭТФ и возрастают при увеличении степени вытяжки от 10 до 25%. При дальнейшем увеличении степени вытяжки значения P снижаются вплоть до значений, близких к проницаемости газов через исходные недеформированные пленки ПЭТФ, что согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии. Газовая проницаемость пленок ПЭТФ по отношению к газам (CO_2 , O_2 , H_2 , He) сохраняется на постоянном уровне в течение длительного времени (до 5 месяцев) при сохранении хороших механических характеристик ПЭТФ. На основании экспериментальных значений P для всех использованных в работе газов вычислены коэффициенты селективности (S) различных пар газов (He/Ar , He/O_2 , H_2/Ar) для ПЭТФ, деформированного в ААС до степеней вытяжки 10-50%. В пределах погрешности эксперимента значения S не зависят от степени вытяжки ПЭТФ и полностью соответствуют теоретическим значениям коэффициентов селективности для исходного ПЭТФ, что свидетельствует о наличии монолитной газоразделительной пленки микронного размера (~3-5 мкм) на поверхности пористых образцов. Для образцов ПЭТФ, деформированного в ААС до различных степеней вытяжки, диффузия для модельного газа (He) протекает по параллельному механизму. Полученные температурные зависимости $P(\text{He})$ описываются уравнением Аррениуса, что подтверждает объемный механизм диффузии.

Таким образом, показана возможность создания высокоселективных газоразделительных мембран со сплошным газоразделительным слоем на основе ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 17-73-20180).

Диаграмма кривых перемагничивания первого порядка молекулярного магнетика $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$

Кирман М.В., Моргунов Р.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Хиральная магнитная структура является предпосылкой появления новых магнитных эффектов, которые могут быть обнаружены как нелинейный отклик намагниченности на изменение магнитного поля [1]. Цель работы состояла в получении диаграммы перемагничивания хирального молекулярного магнетика $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$, а также в разделении вкладов в диаграмму от перемагничивания отдельных спиновых ансамблей внешним полем. Исследование процессов перемагничивания молекулярного магнетика проводилось методом FORC – получения и анализа кривых перемагничивания первого порядка.

Обнаружено, что изменения контура диаграммы FORC при задержке измерений после перемагничивания связаны с релаксацией магнитного момента образца при постоянной температуре. Повышение температуры от 2 до 20 К приводит к смещению и изменению амплитуды максимумов, относящихся к разным типам спиновых ансамблей. С учетом температурной зависимости магнитной вязкости изменение контуров распределений максимумов можно объяснить различием в скорости релаксации доменной или солитонной структуры при низких ($T = 2$ К) и высоких температурах ($T = 20$ К).

Таким образом, диаграмма кривых перемагничивания первого порядка молекулярного магнетика $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$ зависит от релаксации его магнитного момента в постоянном поле. Повышение температуры изменяет диаграмму перемагничивания, ускоряя магнитную релаксацию и сдвигая максимумы на диаграмме, отвечающие доменным стенкам и солитонам, таким образом, что происходит доминирование максимума, который отвечает перемагничиванию кристалла путем движения доменных стенок.

Работа поддержана Президиумом Российской академии наук, грантом программы 18-030 II, тема 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

[1] R.B. Morgunov, A.D. Talantsev, *Phys. Rev. B* **94**, 144421 (2016).

Электронное строение кластеров Cu_{13}H_m , $m=1-12$

Курсанкин А.А., Дохликова Н.В.
ИХФ РАН, Москва

Цель данной работы – исследование изменений атомной и электронной структуры кластеров меди, моделирующих наночастицы меди, при взаимодействии с атомами водорода. Результаты численного эксперимента сопоставлены с выводами исследований, посвященных взаимодействию кластеров золота с атомарным водородом, поскольку атомы золота и меди обладают схожей электронной структурой.

Модель наночастицы меди представляла собой икосаэдрический изомер кластера Cu_{13} . Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодное положение одного атома водорода над поверхностью кластера меди, hollow, над тремя атомами. При этом стабильное положение атома водорода при взаимодействии с кластером золота bridge, над двумя атомами [1].

Исследование возмущения электронной структуры кластера меди, вызванное взаимодействием с атомом водорода, показало, что снижение плотности состояний в окрестности уровня Ферми, обусловленное образованием связи H-Cu, происходит в основном только на атоме меди, непосредственно связанном с атомом водорода. Это позволяет считать акты последовательной адсорбции независимыми. Подобный эффект был отмечен для кластеров золота [1]. Изменения полной плотности состояний кластера меди при взаимодействии с атомами водорода также схожи с изменениями энергетического спектра кластеров золота: «центр тяжести» плотности состояний смещается от уровня Ферми в сторону отрицательных значений энергии, что может быть объяснено увеличением числа координационно насыщенных атомов меди и в рамках резонансной модели хемосорбции означает уменьшение химической активности кластера.

Из совокупности указанных фактов можно сделать предположение о возможном сходстве адсорбционных свойств наночастиц золота и меди в некоторых типах реакций.

Список литературы.

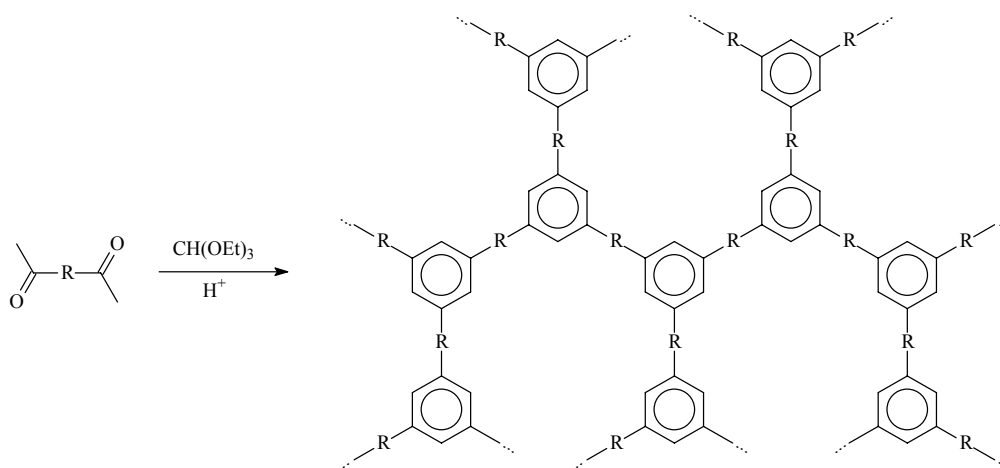
1. Дохликова Н. В., Колченко Н. Н., Гришин М. В., Шуб Б. Р. Делокализация электронов в гетерогенных системах Au_nH_m // Российские Нанотехнологии. – 2016. -Т. 11. - N. 1-2. - С. 17-20.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-03-00045.

Микропористые полифенилены

Ковалев А.И., Мартыянова Е.С., Сычева М.Н., Хотина И.А.
ИНЭОС РАН, Москва

С целью получения термостойких микропористых полимеров использовали исключительно интересный и простой метод, основанный на тримеризационной полициклоконденсации диацетилароматических соединений [1]. Эта реакция не требует сверхчистых условий и использования дорогостоящих катализаторов. В процессе поликонденсации образуются 1,3,5-тризамещенные бензольные кольца, являющиеся центрами ветвления, и в результате формируется трехмерный полимер, имеющий непрерывную сеть взаимосвязанных внутримолекулярных пустот, образующихся как прямое следствие формы и жесткости фрагментов макромолекулы.



Были синтезированы полифенилены как с чисто фениленовой структурой, так и содержащие флуореновые, аценафтенные и толановые фрагменты. Полимераналогичными превращениями были получены также пиридин- и имидазолсодержащие полифенилены. О пористости полимеров судили по данным удельной поверхности по БЭТ.

1. Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8353.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00425).

Квантово-химическое моделирование строения и свойств азопроизводных метилфлороглюцина

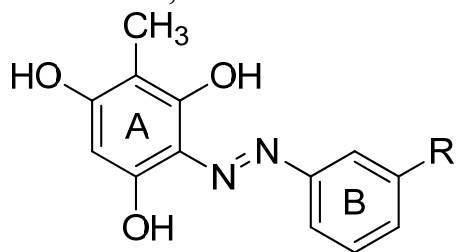
Ковальчукова О.В.^{1,2}, Рябов М.А.¹, Баженова А.И.², Гусаров Д.С.²

1. Российский университет дружбы народов, г. Москва

2. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

(технологии, дизайн, искусство), г. Москва

Квантово-химическим методом DFT выполнено моделирование молекулярного строения ряда азопроизводных метилфлороглюцина (МФГ): соединений HL¹, HL² и HL³.



где R = H (HL¹), NO₂ (HL²), NH₂ (HL³)

Показано, что устойчивость азопроизводных МФГ связана с наличием двух ВВС с образованием шести- и пятичленного циклов. Относительное расположение метильной группы мало влияет на энергию молекулы. Однако форма, в которой метильная группа находится в орто-положении к ОН группе, замыкающей шестичленный цикл, на 0,87 кДж/моль стабильнее формы, в которой метильная группа находится в пара-положении к ОН группе, замыкающей шестичленный цикл.

Показано, что введение акцепторного заместителя (нитро-группы) в мета-положение кольца В уменьшает относительную устойчивость гидратаутомера. Электронодонорный заместитель (амино-группа) в мета-положении кольца В приводит к тому, что гидрато-таутомер становится на 7,62 кДж/моль более устойчивым по сравнению с азо-таутомером этой молекулы.

Выполненные расчеты электронных спектров поглощения и их сравнение с экспериментальными результатами позволили определить наиболее устойчивые нейтральные и анионные формы нейтральных молекул и их анионов.

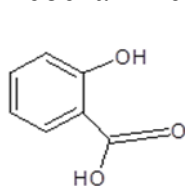
Комплексные соединения титана(IV) как прекурсоры для синтеза наноразмерных катализаторов фотодеградации полифенолов

Яхья Абсалан, Ковальчукова О.В., Русул Алабада

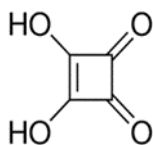
Российский университет дружбы народов, г. Москва

Соединения на основе титана(IV) активно используются в различных областях науки и техники. Наибольший интерес вызывает TiO_2 , который находит применение в качестве титановых белил, пищевого красителя, фото- и электрохромных катализаторов и сенсоров.

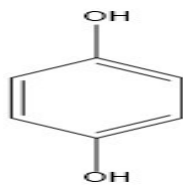
В процессе работы выделен и изучен совокупностью экспериментальных и теоретических методов исследования ряд новых комплексных соединений титана(IV) с рядом гидроксилсодержащих органических лигандов, определены их состав и строение:



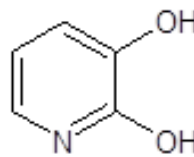
(H_2L^1)



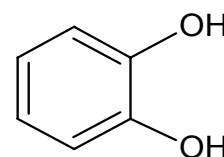
(H_2L^2)



(H_2L^3)



(H_2L^4)



(H_2L^5)

Проведены исследования процессов термического разложения и проведена характеристика образующихся продуктов термического разложения ряда комплексных соединений титана(IV), а именно: $Ti(OC_4H_9)_4$ (тетрабутоксититан), $Ti(L^1)_2$, $Ti(L^2)_2$ и $Ti(L^5)_2$.

Для определения оптимальной температуры и времени нагревания прекурсора с целью получения оптимального по аллотропному составу каталитически активного порошка диоксида титана (80% анатаза и 20% рутила) было проведено выдерживание исходного продукта при различных температурах в течение различных временных интервалов.

Установлено, что оптимальными условиями получения смеси 80% анатаза и 20% рутила является разложение $Ti(OC_4H_9)_4$ при температуре $550^\circ C$ в течение 8 ч. Увеличение температуры приводит к преимущественному образованию полиморфной модификации рутил, а уменьшение температуры и времени обработки – к формированию порошков диоксида титана на основе анатаза.

Для получения эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана, которые могут работать в области видимого света, в работе было проведено легирование TiO_2 катионами 3d-переходных металлов методом термического разложения комплексных соединений $Ti(IV)$ в присутствии соединений переходных металлов.

Определены физико-химические характеристики поверхности полученных наночастиц и показана их каталитическая активность в реакциях фотодеградации фенолсодержащих соединений.

Применение гибридной мембранно-каталитической технологии в процессе получения ценных мономеров

*Константинов Г.И.¹, Федотов А.С.¹, Бухтеко О.В.¹, Уваров В.И.²,
Цодиков М.В.¹*

¹ИНХС РАН, Москва

²ИСМАН, РАН, г. Черноголовка

Разработана оригинальная двухстадийная схема получения 1,3-бутадиена и изопрена в процессах дегидратации соответствующих спиртов (н-бутанола и изоамилового спирта) с последующим дегидрированием образующихся олефинов в ценные мономеры.

Показано, что исчерпывающая дегидратация спиртов в олефины с практически 100%-ой селективностью протекает на синтезированном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) образце γ - Al_2O_3 , при температуре 300°C , что на 50 градусов ниже, чем на промышленных гранулах гамма-окиси. В случае с изоамиловым спиртом температура эффективного протекания процесса дегидратации на синтезированном образце γ - Al_2O_3 на 300°C ниже, чем в сведениях, указанных в имеющихся литературных источниках.

Обнаружено, что катализатор на основе γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}, \text{Ce}, \text{Cr} (5\%) + \text{Fe} (5\%)$ с отдельным нанесением активных компонентов, синтезированный с применением золь-гель метода позволяет получать диеновые углеводороды, такие как 1,3-бутадиен и изопрен с равнозначными промышленным выходами за один проход соответствующей олефиновой фракции через реактор при одинаковых прочих условиях (температура 637°C). При этом за 20 ч проведения опыта снижение каталитической активности системы не наблюдалось, в отличие от промышленных решений, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин.

Использование оригинального гибридного мембранно-каталитического реактора (ГМКР) с селективным отводом водорода из зоны реакции, позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 1,6 до 2,3 л/(ч·г_{акт.комп.}) со степенью извлечения ультрачистого водорода $\sim 16\%$ при отсутствии разбавления водой сырьевой бутиленовой фракции. Это составляет $\sim 30\%$ относительно традиционного режима осуществления процесса и на сегодняшний день является одним из наилучших результатов.

Таким образом, предложенная двухстадийная схема может быть эффективно использована для получения ценных мономеров из побочных ферментативных продуктов.

Данная работы была выполнена в ИНХС РАН и поддержана Грантом РФФ № 17-13-01270.

Расчет индукционного периода теплового взрыва энергетических материалов по данным ДСК высокого давления

Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Коптелов И.А., Rogozina A.A.
ФГУП “ФЦДТ “Союз”, г. Дзержинский

Расчет параметров теплового взрыва изделий на основе энергетических материалов возможен при наличии надёжных данных о кинетике их термического разложения. Для получения таких данных часто применяют методы термического анализа (ДСК, ТГА). Кинетические параметры (КП), полученные этими методами в разных лабораториях при атмосферном давлении, характеризуются очень большими разбросами. Более достоверные и однозначные значения КП методом ДСК были получены нами при повышенных давлениях [1].

Целью настоящей работы явилось расчетное определение характеристик теплового взрыва смесевой энергетической композиции К-1, содержащей нитроэфиры [2]. В докладе приведены результаты расчета температурных полей в образцах К-1 при совместном решении уравнений теплопроводности и кинетики. Энергия активации определена по данным ДСК, полученным при использовании герметично закрытых тиглей, а также тиглей с перфорированными крышками при давлениях до 10 МПа в диапазоне скоростей нагрева ν от 0.1 до 1.0 К/мин на образцах массой ~2 мг. Для описания автокаталитических реакций использовано кинетическое уравнение в форме Prout-Tompkins. Предэкспоненциальный множитель находили из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных температур максимумов экзотермических пиков при всех значениях ν . Момент воспламенения соответствовал резкому росту температуры образца и прекращению работы программы. Расчетные значения индукционных периодов и соответствующих им температур окружающей среды для образцов в форме цилиндров диаметром от 20 до 80 мм хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными прямого измерения параметров теплового взрыва топливных композиций, содержащих нитроэфиры.

1. Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Баранец Ю.Н., Rogozina A.A. Зависимость параметров термического разложения энергетических материалов от условий проведения экспериментов // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1043-1050.

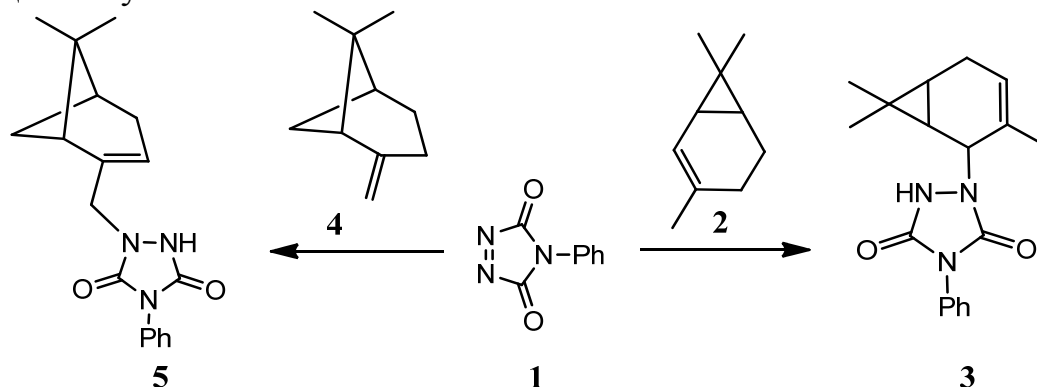
2. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Rogozina A.A. Прогнозирование параметров теплового взрыва энергетических материалов по данным термического анализа // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033-1040.

Еновы́й синтез 4-фенил-1,2,4-триазиолин-3,5-диона с β -пиненом и 2-кареном: влияние температуры, высокого давления и растворителей

Корнилов Д.А., Аникин О.В., Шулятьев А.А., Колесникова А.О., Киселев В.Д.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

4-Фенил-1,2,4-триазиолин-3,5-дион (**1**) содержит очень активную N=N связь и легко вступает в еновые реакции с субстратами, содержащими аллильный атом водорода. Эти реакции представляют как синтетический, так и механистический интерес. Реагент **1** проявляет повышенную активность в реакциях [4+2]-, [2+2]-циклоприсоединения и енового синтеза по сравнению с другими диенофилами, включая наиболее сильный π -акцепторный диенофил, тетрацианоэтилен.

Было доказано, что 2-карен (**2**) вступает в еновую реакцию с **1** с образованием аддукта **3** [1], а взаимодействие β -пинена (**4**) с **1** приводит к образованию аддукта **5** [1]. Однако количественные данные о протекании этих реакций отсутствовали.



Нами получены данные о влиянии температуры, растворителей и высокого гидростатического давления на скорость реакций енового синтеза **1** с **2** и **4** [2]. Протекание еновых реакций **1+2** и **1+4** сопровождается большими тепловыми эффектами ($\Delta H_{r-n}(\mathbf{1+2}) = -158.4$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{r-n}(\mathbf{1+4}) = -159.2$ кДж·моль⁻¹). Сопоставление значений объемов активации и объемов реакции соответствует более компактным циклическим переходным состояниям по сравнению с ациклическими аддуктами реакции **3** и **5**. В ряду 9-ти растворителей скорость реакции **1+2** изменяется в 260, а **1+4** – в 200 раз, но не за счет полярности растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00063) и Министерства образования и науки РФ (проект № 4.6223.2017/9.10).

[1] W. Adam, O. De Lucchi, K. Hill, Chem. Ber. 1982, **115**, 1982.

[2] V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, O.V. Anikin, A.A. Shulyatiev, A.O. Kolesnikova, A.I. Konovalov, Int. J. Chem. Kinet. 2018 (in press).

Температурные коэффициенты объемных изменений изополярных реакций первого и второго порядка в жидкой фазе

Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Мухаметзянов Т.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

В отличие от влияния повышенного давления при повышенной температуре наблюдается противоположный эффект изменения объемных параметров реакций: значения объема активации и объема реакции при повышенных температурах растут по величине. Поскольку для медленных реакций зависимость скорости от давления обычно определяется при повышенных температурах, то для сопоставления значений объемных изменений в ходе разных реакций и анализа соотношений объема активации и объема реакции ($\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n}$) необходим метод расчета этих параметров при стандартных условиях ($P=1$ бар, $T=298.15$ К).

Для реакций типа $A \rightarrow P$ температурная зависимость объема реакции ΔV_{r-n} легко определяется соотношением (1):

$$\Delta V_{r-n,T} = V_{P,298.15} \cdot [1 + \alpha_P \cdot (T - 298.15)] - V_{A,298.15} \cdot [1 + \alpha_A \cdot (T - 298.15)] = \Delta V_{r-n,298.15} + (T - 298.15) \cdot [V_{P,298.15} \cdot \alpha_P - V_{A,298.15} \cdot \alpha_A] = (\Delta V_{r-n})_{298.15} + \partial(\Delta V_{r-n})/\partial T \cdot (T - 298.15) \quad (1)$$

Аналогично, для реакции типа $A + B \rightarrow C$ получаем соотношение (2):

$$\Delta V_{r-n,T} = V_{C,298.15} \cdot [1 + \alpha_C \cdot (T - 298.15)] - V_{A,298.15} \cdot [1 + \alpha_A \cdot (T - 298.15)] - V_{B,298.15} \cdot [1 + \alpha_B \cdot (T - 298.15)] = \Delta V_{r-n,298.15} + (T - 298.15) \cdot [V_{C,298.15} \cdot \alpha_C - V_{A,298.15} \cdot \alpha_A - V_{B,298.15} \cdot \alpha_B] = (\Delta V_{r-n})_{298.15} + \partial(\Delta V_{r-n})/\partial T \cdot (T - 298.15) \quad (2)$$

Для объема активации можно получить подобные соотношения, заменив параметры V_P и V_C на V_{TS} , α_P и α_C на α_{TS} . Для любой реакции можно определить значения $\Delta V_{r-n,T}$ и ΔV^\ddagger_T , если известны величины молярных объемов ($V_{i,298.15}$ К) и коэффициенты объемного расширения реагентов и продуктов (α_i). Однако для реальных реакций такие данные обычно отсутствуют.

Нами показано, что температурные коэффициенты объема реакции, $\kappa = \partial(\Delta V_{r-n})/\partial T \cdot (1/\Delta V_{r-n})$, являются постоянными для реакций типа $A \rightarrow P$ ($\kappa_{0(I)} = 3.21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) и $A + B \rightarrow C$ ($\kappa_{0(II)} = 4.82 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) с неопределенностью $\leq 8\%$ [1].

Нами получены уравнения (3) и (4) для расчета величин объема активации и объема реакции в интервале температур 200-400 К, зная величину объемного изменения при $T=298.15$ К [1]:

$$\Delta V_{T(I)} = \Delta V_{0(I)} \left(1 + (3.21 \pm 0.25) \cdot 10^{-3} (T - T_0) \right) \quad (3)$$

$$\Delta V_{T(II)} = \Delta V_{0(II)} \left(1 + (4.82 \pm 0.33) \cdot 10^{-3} (T - T_0) \right) \quad (4)$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00063) и Министерства образования и науки РФ (проект № 4.6223.2017/9.10).

[1] D.A. Kornilov, V.D. Kiselev, T.A. Mukhametzyanov, High Temperatures - High Pressures, 2018 (in press).

Резистентность бактерий *Escherichia coli* к ансамицинам в присутствии изотопов магния

Корнилова Т.А., Летута У.Г.
ОГУ, Оренбург

Открытия последнего десятилетия в области магнитной изотопии магния в биологических системах привели к созданию усовершенствованных лекарственных средств нового поколения – изотопно-обогащенных. Актуальным является вопрос о влиянии магнитных и немагнитных изотопов магния на бактериальную микрофлору и их взаимодействие с другими лекарственными препаратами.

Цель данной работы – обнаружить совместные эффекты магнитного ^{25}Mg и немагнитных $^{24,26}\text{Mg}$ изотопов магния и антибиотиков группы ансамицинов на рост и развитие бактерий *Escherichia coli*.

Антибиотики группы ансамицины хорошо проникают через клеточные мембраны и подавляют синтез РНК, образуя комплекс с ДНК-зависимой РНК-полимеразой. Сочетание с другими веществами может приводить к синергии и усиливать антибактериальный эффект. Магнитные изотопы ^{25}Mg , ^{43}Ca и ^{67}Zn способны влиять на скорость ферментативного синтеза АТФ и ДНК *in vitro* [1] и рост бактерий *E. coli* [2]. Влияние магнитного изотопа магния на синтез ДНК, негативно: присутствие ядерного спина в активном сайте ДНК-полимеразы блокирует прямую реакцию, замедляя сам процесс синтеза ДНК[3].

Совместное влияние магнитных моментов атомных ядер и специфически подобранных антибактериальных препаратов, в данном случае ансамицинов, может приводить к изменению антибиотикочувствительности бактерий, благодаря суммарному эффекту на конкретную клеточную подсистему.

Было протестировано совместное действие антибиотиков группы ансамицинов и изотопов Mg на бактерии *E. coli*. Обнаружено, что резистентность клеток, обогащенных магнитным изотопом магния, ниже для некоторых антибиотиков тестируемой группы по сравнению с бактериями, обогащенными немагнитными изотопами. Синергетический эффект для магнитного изотопа магния ^{25}Mg и антибактериальных препаратов группы ансамицинов подтверждается и экспериментальными кинетическими кривыми, и данными о морфологических изменениях бактерий.

[1] А.Л. Бучаченко, Успехи химии, 2014, 83(1), 1.

[2] U.G. Letuta (Shevchenko), E. I. Avdeeva, V.L. Berdinskiy, Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, Vol. 6(4), 531-537.

[3] Buchachenko A.L., Orlov A.P., Kuznetsov D.A., Breslavskaya N.N. // Nucleic Acids Res. 2013. V. 41. № 17. P. 8300-7.

Двумерные разбиения Пуассона-Вороного на квадратных решетках и их континуальные аналоги

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Большинство публикаций, посвященных случайным разбиениям, рассматривают разбиения континуальные. Учет кристаллической структуры и симметрии подложки при описании процессов образования и роста зародышей относится к числу изначально дискретных задач и приводит к изучению дискретных разбиений. Они возникают, в частности, при изучении (субмолекулярных) тонких пленок, как их роста, так и их использования (например, в качестве катализаторов). Метрика определяется формой растущих островков. Самый интересный случай – когда форма и ориентация островков строго соответствуют структуре подложки. Дискретность существенна в случае плотно расположенных небольших (нано) островков. К числу интересных задач относятся переход формы (shape transition), гетерогенный (нано) катализ, фасетирование кристаллических граней.

С формальной точки зрения отход от евклидовой метрики, а также отход от континуального описания значительно увеличивает количество деталей и нюансов, которые приходится принимать во внимание. Результаты, полученные для дискретных неевклидовых разбиений, могут быть интегрированы в общую картину путем изучения соответствующих континуальных аналогов. Обсуждается соотношение между дискретными и континуальными разбиениями. Дискретные разбиения небольшой плотности имеют более низкий процент граничных плиток и в этом смысле ближе к континуальным аналогам. Показано, что функция распределения площади, наиболее часто используемая морфологическая характеристика, является практически метрически-нечувствительной и "дискретно – независимой". Напротив, кинетические кривые (кинетика длины свободной границы) являются в значительной степени метрически чувствительными, хотя их сложнее связать с экспериментальными наблюдениями. Обе эти характеристики, рассчитанные для дискретных разбиений, прекрасно масштабируются к соответствующим характеристикам непрерывных разбиений не только в случае разреженных разбиений, но и во всем диапазоне изученных плотностей. Это позволяет соотнести дискретный и непрерывный случаи, а также создает основу для их более детального сравнения. Представленный материал концентрируется в основном на особенностях дискретных разбиений с точки зрения целесообразности и полезности в науке о поверхности (и, возможно, в других областях) в зависимости от имеющихся экспериментальных результатов.

Отравление в решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции

Коробов А. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

В контексте изучения изменения формы (нано)островков нанесенных металлических катализаторов в ходе химической реакции предложена и изучена кинетическим методом Монте Карло предельно упрощенная решеточная модель.

Нанесенный металлический островок изначально компактен и каталитически неактивен. Каталитической активностью обладают только однократно координированные атомы металла. Они возникают в результате взаимного отталкивания комплексов $Me-A$ по мере увеличения степени покрытия островка адсорбатом A (дипольные молекулы), который предпочтительнее адсорбируется на островке. Компактный островок при этом постепенно разворачивается. Второй реагент B предпочтительнее адсорбируется на подложке. Атомы металла не могут отделяться от островка и при удалении адсорбата вновь образуют компактные структуры.

Одним из неожиданных результатов изучения модели кинетическим методом Монте Карло является внезапное отравление каталитической системы адсорбатом после значительного времени активного стационарного функционирования. Причем при одних и тех же значениях параметров модели это время стационарного функционирования (в шагах Монте Карло) может очень сильно отличаться в последовательных повторах расчетов.

Результаты моделирования наряду с предварительным анализом "мгновенных фотографий" решетки в разных временных точках при разных значениях параметров модели приводят к предположению, что одни и те же правила движения атомов могут давать разные, даже противоположные результаты в различных условиях. Когда островок компактен и степень покрытия подложки адсорбатом невелика, эти правила увеличивают количество каталитически активных атомов вследствие постепенного разворачивания островка. Но когда островок значительно развернут и его периметр заметно блокирован адсорбатом, те же правила задают такую перегруппировку комплексов $Me-A$ и атомов Me в пределах огибающей островка, которая приводит к уменьшению числа каталитически активных атомов. Когда степень покрытия подложки достаточно велика, такая перегруппировка может привести к отравлению.

Активация когерентного акустического фона быстрого переносом электрона в реакции редокс-тушения экситона CdSe метилвиологеном

Костров А.Н.¹, Гостев Ф.Е.¹, Шелаев И.В.¹, Айбуш А.В.¹, Тутов А.А.¹, Кочев С.Ю.², Кабачий Ю.А.², Надточенко В.А.¹

1. ИХФ РАН г. Москва
2. ИНЭОС РАН, г. Москва

Наноразмерные кристаллы полупроводников проявляют отличные от объемных полупроводников фотофизические и электрические свойства. Такие нанокристаллы принято называть квантовыми точками (КТ). Одним из перспективных применений квантовых точек является их использование в фотовольтаических и фотокаталитических системах. В этом направлении важное значение имеет вопрос о тушении экситона внешними акцепторами или донорами электрона и о разделении зарядов при межфазном переносе электрона.

Критически важное значение для оптических, термодинамических и электрических свойств квантовых точек имеет экситон-фононное взаимодействие. Фотовозбуждение оптических фононов определяется механизмом Фрелиха. Одной из наиболее вероятных причин импульсного фотовозбуждения акустических фононов является обратный пьезоэлектрический эффект. При возбуждении спектрально широким фемтосекундным импульсом происходит перекрывание спектром импульса нескольких колебательных уровней и образование когерентного волнового пакета как суперпозиции нескольких колебательных квантовых состояний (когерентного фона). Когерентный LO фонон может возникнуть в основном электронном состоянии, когда волновой пакет возбуждается по механизму резонансного импульсного вынужденного комбинационного рассеяния. В фемтосекундной спектроскопии когерентные АО и LO фононы проявляются как осцилляции в кинетических кривых сигнала возбуждение/зондирование.

Цель данной работы - дать сравнение амплитуд когерентных оптических и акустических фононов при возбуждении КТ CdSe $d=3.9$ нм 25 фс импульсом с энергией 25 нДж на длине волны 600 нм при возбуждении перехода $1S_e-1S_{3/2}$ в чистом коллоидном растворе КТ в толуоле и в присутствии акцептора электронов – MV^{2+} , когда происходит быстрое редокс тушение экситона за счет переноса электрона с $1S_e$ уровня на метилвиологен. В ходе работы было получено, что быстрое тушение экситона акцептором электрона метилвиологеном (MV^{2+}) на поверхности квантовой точки CdSe импульсно инициирует акустические колебания по механизму обратного пьезоэлектрического эффекта, что является причиной увеличения амплитуды когерентного акустического фона в системе CdSe/ MV^{2+} по сравнению с чистым CdSe.

Особенности электрофизических характеристик сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида, допированного молекулами Родамин 6Ж

*В.В. Кочервинский¹, Н.В. Козлова¹, Н.А. Шмакова^{1,2}, М.А. Градова³,
О.В. Градов⁴, Т.С. Журавлева⁵, О.П. Иванова⁵*

¹Филиал АО»НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва

²ИСПМ РАН, Москва,

³ИХФ РАН, Москва

⁴ИНЭП РАН, Москва

⁵ИБХФ РАН, Москва

Объектом исследования служил сегнетоэлектрический сополимер винилиденфторида ВДФ и тетрафторэтилена ТФЭ при мольной доле последнего 0,06. Молекулы красителя Родамин 6Ж (Rh6G) вводились в сополимер из их общего растворителя (ацетона). Формирование допированных пленок осуществлялась кристаллизацией из раствора путем медленного удаления растворителя при комнатной температуре. Для измерения электрических характеристик на пленки напыляли электроды из золота. Было обнаружено, что после допирования проводимость пленок повышается и соответственно пробойные напряжения снижаются. Регистрировали временные зависимости плотности тока при подаче на пленку биполярного прямоугольного импульса внешнего поля. Показано, что до наступления пробоя есть область полей, на которых наблюдается гигантское переключение плотности тока, для которого отмечено влияние поля пространственного заряда. Роль вводимого допанта на структуру сегнетоэлектрического сополимера изучалась методом ИК спектроскопии. Было обнаружено, что молекулы Rh6G в процессе кристаллизации пленки инициируют конформационные изменения в макромолекулах. В частности, по соотношению интенсивности полос 1235 и 1275 см⁻¹ отмечены превращения по типу $T_3GT_3G^- \rightarrow (-TT-)_n$, где последняя конформация плоского зигзага имеет более высокое значение поперечной составляющей дипольного момента. Анализировали также спектры поглощения и люминесценции в допированных пленках рассматриваемого сополимера. Сопоставление спектров люминесценции в допированных пленках сополимеров ВДФ-ТФЭ при увеличении доли последнего сомономера с 6 до 29 показывает, что при одинаковой концентрации допанта пик люминесценции смещается в синюю область. Наши предыдущие данные [1] показывают, что одна из возможных причин отмеченного - снижение эффективной концентрации молекул красителя за счет эффектов агрегации в полимерной матрице.

[1]. В.В. Кочервинский, Н.В. Козлова, Н.А. Шмакова, А.В. Калабухова, Д.А. Киселев, М.Д. Малинкович, М.А. Градова, О.В. Градов, С.А. Бедин. *Crystallogr. Report*. 2018. in press.

Исследование структуры электрореологических жидкостей, наполненных слоистыми алюмосиликатами

Кузнецов Н.М.¹, Бакиров А.В.^{1,2}, Столярова Д.Ю.^{1,2}, Петерс Г.С.¹, Соколов М.А.¹, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Электрореологический эффект заключается в изменении реологических характеристик, таких как вязкость, предел текучести, модуль накопления и модуль потерь дисперсных систем под действием электрического поля. Наиболее часто электрореологический эффект наблюдают в суспензиях легко поляризуемых микро- или наночастиц дисперсной фазы в диэлектрической жидкой среде, часто силиконовом масле. Под действием электрического поля частицы в суспензии ориентируются с образованием «колончатых» структур между электродами. Однако, ориентация отдельных частиц в «колоннах» исследована слабо. Существенный интерес представляют наполнители с большим характеристическим отношением порядка 10^2 - 10^3 , способные образовывать перколяционную сетку в растворе при низких наполнениях системы (менее 5 масс. %). Одним из таких наполнителей является монтмориллонит – глинистый минерал, обладающий слоевой, тактоидной структурой. Монтмориллонит модифицируют введением в межслоевое пространство различных соединений, часто – четвертичных аммонийных солей. Такие модификации приводят к лучшей совместимости наполнителя со средой, разрушению тактоидов на отдельные пластинки и повышению седиментационной устойчивости суспензий. Целью данной работы являлось исследование ориентации частиц различных модифицированных монтмориллонитов в полидиметилсилоксане под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей. Рентгеновский анализ проводили с помощью источника синхротронного излучения КИСИ «Курчатов» на станции ДИКСИ. На дифракционных картинах в малых углах имеется характерный рефлекс, который отвечает за межплоскостные расстояния между слоями в пачке глины. При приложении электрического поля на 2D картинах рентгеновской дифракции наблюдается перераспределение интенсивности малоуглового рефлекса, что свидетельствует об ориентации частиц монтмориллонита. В работе обсуждаются зависимость степени ориентации частиц от природы модификатора в структуре глины и величины электрического поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 18-03-00078 А и 18-33-01123 мол_а.

Точки компенсации в тонких пленках GdFeCo

Куницына Е.И.^{1,2}, Коплак О.В.^{1,2}, Моргунов Р.Б.^{1,2}.

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. ТГТУ, Тамбов

Магнитные свойства гетероструктур Ta/Pt/Gd_{21.6}Fe_{67.8}Co_{10.5}/IrMn/Pt с перпендикулярной намагниченностью измерялись в температурном диапазоне 2 – 300 К. Такие структуры интересны специалистам при изучении нового физического эффекта, который заключается в полностью оптическом переключении намагниченности в тонких ферромагнитных пленках под действием циркулярно-поляризованного света фемтосекундного лазера (All Optical Switching) [1]. Обнаружено необычное изменение характера петель гистерезиса при уменьшении температуры (рис. 1). Точка компенсации при 100 К сильно сдвинута по сравнению с 150 К, наблюдаемой в пленках GdFeCo аналогичного состава [1]. Компенсация намагниченностей подрешеток FeCo и Gd будет рассмотрена как в однослойных, так и в двухслойных структурах GdFeCo. Температурная зависимость магнитной анизотропии будет обсуждаться в работе.

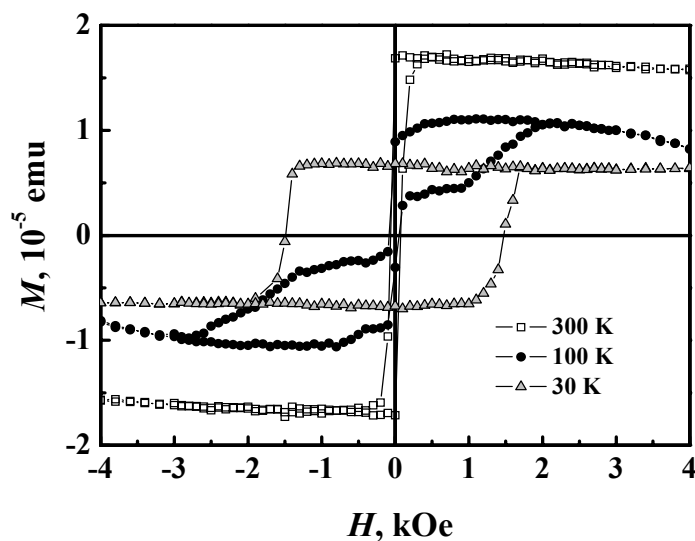


Рис. 1. Зависимость магнитного момента гетероструктуры Ta(3nm)/Pt(5nm)/Gd_{21.6}Fe_{67.8}Co_{10.5}(20nm)/IrMn(7nm)/Pt(3nm) при температурах: 300 К, 100 К и 30 К.

Авторы благодарны проф. S. Mangin за образцы, представленные в наше распоряжение. Работа поддержана грантом Министерства образования и науки Российской Федерации 3.1992.2017 / 4.6.

[1] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, T. Rasing. Rep. Prog. Phys. **76**, 026501 (2013).

Шести-координационные нитрозильные комплексы Fe(II)-порфиринов с проксимальным диметилсульфоксидным лигандом

Минасян А.С., Оганесян А.А., Куртикян Т.С.
ЦИСМ НТЦОФХ НАН РА, Ереван, Армения

Физиологическая активность монооксида азота (NO) во многих случаях связана со взаимодействием с гемопroteинами, в том числе с проксимальным метиониновым лигандом. В условиях окислительного стресса возможно окисление метионина в соответствующий сульфоксид. Представлялось, поэтому, интересным выяснить возможность существования шести-координационного нитрозильного комплекса с *транс* диметилсульфоксидным лигандом и определить каким из атомов, S- или O-, он будет координирован в таком комплексе.

В настоящем сообщении с привлечением данных по ^{15}NO показано существование термически нестабильных 6-координированных нитрозильных комплексов $(\text{DMSO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ (Por - мезо-тетра-фенил- и мезо-тетра-*p*-толил-порфирилато дианионы) с *транс*-диметилсульфоксидом, которые были получены экспериментами, в которых на слой $\text{Fe}(\text{Por})(\text{DMSO})_{1,2}$ подавался NO при пониженных температурах. При этом в слое, согласно данным Фурье-ИК-спектров, наблюдалось образование смеси комплексов - 5-координированного $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ и 6-координированного $(\text{DMSO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$. Последний переходил в $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ при нагреве слоя до комнатной температуры. В экспериментах в растворе CH_2Cl_2 образование $(\text{DMSO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ при -80°C носило количественный характер. Согласно ИК-спектрам с привлечением спектральных данных по дейтерированному $\text{O}=\text{S}(\text{CD}_3)_2$, который в области $\text{S}=\text{O}$ колебаний O-координированного DMSO не имеет полос поглощения, показано, что координация DMSO осуществляется через атом серы, хотя расчеты методом теории функционала плотности дают для модельного порфиринового комплекса $(\text{DMSO})\text{Fe}(\text{P})(\text{NO})$ (где P-порфин) несколько более низкие значения энергии для O-координированного изомера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения (Грант # 15T-1D172).

Исследование влияния фуллерена C₆₀ на ИК-спектр атактического полиметилметакрилата

Абдулов Х.Ш.¹, Рашидов Д.¹, Табаров С.Х.¹, Туйчиев Ш.¹, Лаврик Н.Л.²

¹ НИИ ТНУ, Душанбе, Таджикистан.

² ИХКиГ им. В.В.Воеводского СОРАН, Новосибирск, Россия.

Интерес к влиянию допирования полимеров различной природы малыми количествами фуллерена обусловлен широким спектром эксплуатационных свойств полимеров и непосредственно связан с задачей получения высококачественных полимерных материалов. Одним из образцов допированного полимера является соединение атактического полиметилметакрилата с фуллереном C₆₀. Атактический полимер это полимер, в котором заместители расположены беспорядочно по обе стороны основной полимерной цепи, т.е. он является нестереорегулярным полимером.

Целью работы было изучение влияния концентрации фуллерена C₆₀ на спектры инфракрасного поглощения композита атактического полиметилметакрилата (ПММА).

Плѐнки исходного и фуллерен наполненного ПММА были получены из растворов в бромбензоле. Спектры инфракрасного поглощения образцов пленок ПММА и композита ПММА+C₆₀ с содержанием фуллерена C₆₀ 1, 3, 5 и 10 масс.% снимались на фурье спектрофотометре фирмы Шимадзу.

Ранее спектральные характеристики фуллерена C₆₀ были исследованы как экспериментально, так и теоретически [1,2]. В этих работах показано, что в ИК- спектре фуллерена C₆₀ имеются четыре полосы поглощения при 1429, 1183, 577 и 528 см⁻¹. Наши исследования показали, что в ИК-спектрах композита ПММА+C₆₀ проявляются как полосы поглощения исходного полимера, так и полосы поглощения фуллерена в области 577 и 528 см⁻¹. Собственные полосы поглощения фуллерена в области 1429 и 1183см⁻¹ в спектре композита ПММА+C₆₀ не проявляются, так как они попадают в области собственных полос поглощения самого полимера.

Сравнение спектров чистого ПММА и композита ПММА+C₆₀ с содержанием фуллерена C₆₀ 1, 3, 5 и 10 масс.% показало, что, во-первых, частоты полос поглощения ПММА не зависят от концентрации фуллерена, во-вторых, оптическая плотность полос поглощения ПММА чувствительна к концентрации фуллерена. Из анализа спектров композита ПММА+C₆₀ с разной концентрацией фуллерена следует, что коэффициент молярного поглощения полосы при 528 см⁻¹, которая является собственной полосой поглощения фуллерена C₆₀, изменяется с изменением концентрации допированного фуллерена немонотонным образом.

Литература

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. УФН, 1993, т.163, №2, с. 33-60.
2. Veu T.A, Onoe J. First-principles calculations of the vibrational spectra of one-dimensional C₆₀ polymers. Phys. Rev. B, 2006, v. 74, p. 195426-1 – 195426-6.

Исследование влияния фуллерена C₆₀ на кристаллические свойства полиэтилена низкой плотности методом ИК спектроскопии

Абдулов Х.Ш.¹, Рашидов Д.¹, Табаров С.Х.¹, Туйчиев Ш.¹, Лаврик Н.Л.²

¹ НИИ ТНУ, Душанбе, Таджикистан.

² ИХКиГ им. В.В.Воеводского СОРАН, Новосибирск, Россия.

ИК спектры полиэтилена (ПЭ) исследованы подробно как экспериментально, так и теоретически [1]. Несмотря на существующие проблемы в теории колебании полимеров, связанные с существованием неупорядоченности в их строении, в настоящее время установлены определенные закономерности эмпирического характера, которые позволяют связывать особенности колебательного спектра со структурой и свойствами полимера. Поэтому на основе анализа ИК спектров можно сделать заключение о структуре и свойствах полимеров.

В работе изложены результаты исследования спектров инфракрасного поглощения композита на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и фуллереновых наночастиц C₆₀. Спектры поглощения пленок композита ПЭНП +C₆₀ с содержанием фуллерена 1, 3, 5 и 10% были получены на фурье спектрофотометре фирмы Шимадзу.

В фурье-спектрах ИК-поглощения композита ПЭНП+C₆₀ проявляются те же самые полосы поглощения, что и у исходного полимера. Собственные полосы поглощения наполнителя-фуллерена в спектрах композита ПЭНП+C₆₀ не проявляются. Влияние фуллерена на фурье-спектры инфракрасного поглощения композита ПЭНП+C₆₀ сводится лишь к изменениям в интенсивностях полос поглощения собственно полимера.

На основе большого количества работ [1] твердо установлено, что полосы поглощения 2637 см⁻¹, 2286 см⁻¹, 1472 см⁻¹, 1150 см⁻¹ и 729 см⁻¹ относятся к полосам кристаллической фазы. Но наиболее наглядным и бесспорным доказательством наличия кристаллической фазы в ПЭНП является дублет полос в области частот 729 см⁻¹ и 719 см⁻¹, которые относятся к деформационным маятниковым колебаниям метиленовых групп. Теоретически показано [1], что дублет возникает вследствие межмолекулярного взаимодействия полиэтиленовых цепей, проходящих через кристаллическую ячейку полимера. Разность между частотами полос в дублете является мерой этого взаимодействия. Для чистого ПЭНП и композита ПЭНП+C₆₀ разность между частотами полос в дублете в области частот 729 см⁻¹ и 719 см⁻¹ является одинаковой и от концентрации фуллерена не зависит. Следовательно, фуллереновые частицы не влияют на межмолекулярное взаимодействие цепей кристаллической фазы полимера.

Литература

1. Koenig J., L. Spectroscopy of Polymers. New York: Elsevier Science Inc., 1999. 491p.

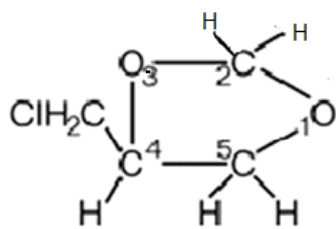
Изучение взаимодействия 4-хлорметил-1,3-диоксолана с алифатическими спиртами методом ИК спектроскопии

Муллоев Н.У.¹, Юсупова Дж.¹, Лаврик Н.Л.²

¹ ТНУ, Душанбе, Таджикистан.

² ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия.

Ранее в [1] методом ИК спектроскопии была изучена эффективность взаимодействия производных 1,3-диоксоланов (см.рис.) с метиловым спиртом.



Результаты исследований показали, что при добавление 4-хлорметил-1,3-диоксолана в разбавленный в CCl_4 раствор алифатических спиртов, наряду с полосой поглощения мономеров в области 3630 см^{-1} наблюдается новая бесструктурная полоса в области 3550 см^{-1} . Этот эффект был объяснён образованием Н-комплексов, для которых были определены энтальпии образования.

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия молекулы 4-хлорметил 1,3-диоксолана с различными алифатическими спиртами.

В результате было установлено, что при добавлении к 4-хлорметил-1,3-диоксолану растворов алифатических спиртов разной концентрации в CCl_4 наряду с полосой поглощения мономеров в области 3630 см^{-1} наблюдается новая бесструктурная полоса в области 3550 см^{-1} . При повышении концентрации спиртов имело место уменьшение интенсивности полосы мономеров и рост интенсивности новой полосы. Это перераспределение интенсивностей было проинтерпретировано как переход мономерной формы молекулы спирта в комплексную, т.е. имеет место образование Н-комплекса диоксолан-спирт.

Контур полосы Н-комплексов бесструктурный и симметричный, что свидетельствует о наличии комплексов состава 1:1. Комплексы, по-видимому, образуются, в основном, между гидроксильной группой ОН спирта и атомом кислорода в положении 1 молекулы диоксолана. Образование Н-связей через положение 3 молекулы диоксолана, по-видимому, маловероятно из-за наличия стерических затруднений.

С помощью корреляционных соотношений было оценено, что энергии образования Н-комплексов 4-хлорметил-1,3-диоксолана с алифатическими спиртами по величине составляют ряд: амиловый спирт \approx бутанол \approx этанол $<$ метанол. Такой ряд объясняется различием в величинах индуктивных эффектов для этих спиртов.

Литература.

1. Н.У. Муллоев, Дж. Юсупова, Б.И. Махсудов. ИК-спектроскопическое исследование Н-комплексов производных диоксолана с метанолом в растворах в CCl_4 . ЖСХ, 2017, т. 58, №4, с.892-894.

Спектральные свойства органических красителей тиазинового ряда

Леонова Л.Ю., Гревцева И.Г., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Кондратенко Т.С., Пайда И.А.

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", г. Воронеж

Применения тиазиновых красителей основаны, в первую очередь, на их способности к спектральной сенсбилизации светочувствительных сред в видимой и ИК областях спектра. Выявление спектральных закономерностей в поведении таких молекул при самоассоциации или образовании ими новых ионных форм является интересным и практически значимым вопросом. Однако, трансформацию электронных спектров поглощения тиазиновых красителей трудно интерпретировать однозначно. Взаимодействие тиазиновых красителей с высокореактивной средой может способствовать гипсохромному спектральному сдвигу. Тогда, спектральный сдвиг, вызванный самоассоциацией, добавляется к сдвигу, вызванному этим взаимодействием. Данное обстоятельство также осложняется вероятностью образования новых протолитических форм и иных продуктов окислительно-восстановительных реакций. Таким образом, изменения, происходящие в электронной структуре молекулы, представляют собой неоднозначный процесс. При этом необходим учет влияния межмолекулярных взаимодействий в системе "краситель-краситель" и "краситель-окружение". Высокой информативностью в этом случае обладает ИК спектроскопия.

В данной работе были исследованы ИК спектры растворов метиленового голубого (MB^+) и тионина (TH^+), а также проведено сравнение с ИК спектрами их кристаллогидратов. При интерпретации полос ИК спектров кристаллогидрата MB^+ было обнаружено присутствие иммониевой полосы колебаний, что является важной особенностью мономерной формы MB^+ . Её интенсивность в ИК спектрах водных растворов TH^+ и MB^+ при увеличении концентрации красителей в растворе уменьшается, а полосы $C=C$ и $C=N$ групп гетероцикла смещаются в низкочастотную область, что указывает на объединение молекул в димеры.

Исследование ИК-спектров «красной формы» MB^+ показало, что в процессе деградации красителя MB^+ в щелочной среде происходит образование родственного красителя метиленового фиолетового, о чем свидетельствуют интенсивные полосы в ИК спектрах, ассоциированные с $C=O$ связью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-72-10225).

Влияние магнитных взаимодействий на элементный состав бактериальных клеток

Летуца У.Г., Шайлина Д.М.
ОГУ, Оренбург

Цель данной работы – исследование совместного влияния слабых постоянных магнитных полей и магнитных ядерных моментов изотопа цинка ^{67}Zn и магния ^{25}Mg на метаболизм бактерий *E. coli*. В качестве основного функционального показателя происходящих в клетках изменений в ответ на действия магнитного поля и магнитных ядерных моментов выбрана колониеобразующая способность. Для анализа происходящих биохимических изменений в бактериях *E. coli* исследовался внутриклеточный элементный состав после культивирования в магнитном поле.

Метаболизм основных элементов в бактериях *E. coli* зависит от напряжённости внешнего постоянного магнитного поля и изотопов цинка, содержащихся в питательной среде. Изменения внутриклеточного содержания P, K, Na, Ca, Mg, Zn наблюдаются в определенных диапазонах магнитного поля, для которых обнаружены совместные эффекты внешнего магнитного поля и магнитных моментов атомных ядер цинка или магния на рост и развитие бактерий [1-2]. Характер этих изменений зависит от биологической функции химических элементов. Полученные данные подтверждают магнитную чувствительность внутриклеточных ферментативных процессов к постоянному магнитному полю и магнитным моментам атомных ядер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60021 мол_а_дк.

1. Летуца У. Г., Авдеева Е. И., Бердинский В. Л., Известия АН. Серия химическая, 2014, 5, 1102.
2. Letuta U. G., Berdinskiy V. L., Bioelectromagnetics, 2017, 38(8), 581.

Фотодинамическая инактивация микроорганизмов экзогенными фотосенсибилизаторами

Летута С.Н., Алиджанов Э.К., Ишемгулов А.Т., Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н.
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

Необходимость поиска альтернативных приемов инактивации патогенных микроорганизмов обусловлена все более возрастающей устойчивостью бактерий и грибов к традиционной химиотерапии. Поэтому разработка способов фотодинамического поражения микроорганизмов актуальна и практически востребована.

Объектами исследования служили одноклеточные микроскопические грибки (дрожжи) из класса сахаромикетов, Gram-положительные и Gram-отрицательные бактерии. В качестве фотосенсибилизаторов (ФС) выбраны ксантеновые красители, характеризующиеся большим квантовым выходом в триплетное состояние и яркой длительной люминесценцией. Молекулы красителей связывались с дрожжами и Gram-положительными бактериями, и не связывались с Gram-отрицательными бактериями. Возбуждение ФС осуществлялось излучением второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме. В качестве флуоресцентных зондов – индикаторов нарушения целостности мембран клеток использовались интеркалирующие красители акридиновый оранжевый (АО) и этидиум бромид (ЭБ). Подсчет количества клеток до и после облучения в присутствии ФС проводился в камере Горяева.

Обнаружены фотоиндуцированные повреждения клеточных мембран при облучении растворов микроорганизмов в присутствии ФС. Обсуждаются возможные механизмы сенсibilизированного поражения клеток. Фотодинамический эффект может быть обусловлен деструктивным воздействием на мембрану синглетного кислорода, образующегося при тушении триплетных состояний ФС. При большой плотности мощности излучения возможно заселение высоких электронно-возбужденных состояний (ВЭВС) молекул ФС в результате ступенчатого поглощения молекулами двух квантов света. Если релаксация ВЭВС происходит путем безызлучательного переноса энергии, то молекулам мембраны передается энергия около 5 эВ, что достаточно для разрыва любой химической связи. Если же ВЭВС ФС дезактивируются в результате внутренней конверсии, то возникает локальная гипертермия, что также может сопровождаться нарушением клеточной стенки.

Спектральные и фотохимические свойства 8-алкоксипроизводных 2-стирилхинолина

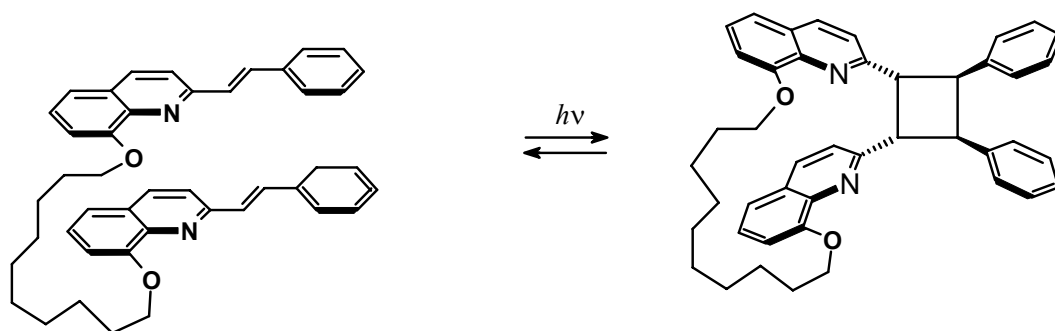
Ли В.М.¹, Дозморов С.А.², Гавришова Т.Н.¹, Будыка М.Ф.¹

¹ИПХФ РАН, Черноголовка

²ФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Ранее нами было показано, что бихромофорная диада PQ10PQ, в которой фрагменты *E*-2-[(2-(пирен-1-ил)этил)хинолина (PQ) соединены посредством диоксидекаметиленового “мостика”, вступает в реакцию *E-Z*-фотоизомеризации, а также в реакцию [2+2]фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием соответствующего тетразамещенного циклобутана. Реакция ФЦП может протекать только в эксимере, образующемся в возбужденном состоянии между двумя PQ группами при их сближении в пространстве. Мы предположили, что такому сближению в диаде PQ10PQ может способствовать, во-первых, π -стэкинг взаимодействие двух PQ групп, во-вторых, ковалентное связывание этих групп.

Для проверки этого предположения, в настоящей работе исследована сходная по структуре бихромофорная диада SQ10SQ, в которой пиреновые фрагменты заменены на фенильные группы, а также монохромоморное модельное соединение 8-октилокси-2-стирилхинолин (8Oct2SQ). Показано, что SQ10SQ, в отличие от 8Oct2SQ, помимо реакции *E-Z*-фотоизомеризации также вступает и в реакцию ФЦП, о чем свидетельствуют характерные спектральные изменения при фотолизе, а также наличие в масс-спектрах исходного и конечного растворов только одного пика с m/z 633.4, соответствующего иону MH^+ .



Таким образом, нами была установлена полная аналогия фотохимических свойств диады SQ10SQ и ранее изученной пиреновой диады PQ10PQ. Можно сделать вывод, что π -стэкинг взаимодействие, по-видимому, не играет столь важную роль в реакции ФЦП, как ковалентное связывание хромофорных фрагментов полиметиленовой цепочкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Спонтанные колебания намагниченности макроспина в синтетических антиферромагнетиках Pt/Co/Ir/Co/Pt с перпендикулярной анизотропией

Львова Г.Л., Куницына Е.И., Моргунов Р.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Исследование свойств многослойных гетероструктур на основе металлических ферромагнитных пленок с гигантским магнитосопротивлением активно развивается в силу их широкого практического применения в качестве биосенсоров, датчиков магнитного поля, системах навигации. В настоящей работе исследуются спонтанные релаксации в гетероструктуре Pt/Co/Ir/Co/Pt между двумя устойчивыми состояниями его намагниченности в таких условиях, когда скорость нуклеации фазы обратной намагниченности во внешнем магнитном поле оказывается столь велика, что система сначала проходит через третье энергетически неустойчивое состояние, а только затем приближается к равновесию.

Установлено, что спонтанные колебания макроскопической намагниченности происходят в синтетическом антиферромагнетике Pt/Co/Ir/Co/Pt с перпендикулярной анизотропией после переключения магнитного поля разворота от положительного значения насыщения до критического отрицательного значения. Амплитуда колебаний зависит от толщины свободного слоя Co и поля насыщения. При изменении увеличения значения поля насыщения происходит увеличение амплитуды колебаний.

Анализ во временной области колебательной магнитной релаксации позволил предложить простое описание, основанное на двух последовательных экспоненциальных релаксационных процессах. Получена зависимость временных констант этих процессов от толщины свободного слоя Co. Подход толщин жесткого и свободного слоев Co друг к другу облегчает магнитные колебания из-за равновероятного зарождения фазы магнитного разворота в обоих слоях. Скорости прямой и обратной магнитных релаксаций максимальны в двухслойных с равной толщиной свободных и твердых слоев.

Таким образом, обнаружены спонтанные колебания макроскопической намагниченности с периодом несколько часов, которые происходят после переключения магнитного поля к новому значению. Осцилляция макроспина может быть обусловлена высокой скоростью зарождения фазы обратной намагниченности, наведенной обменным и магнитным дипольным взаимодействием между зародышами фаз, возникающими в разных слоях.

Сверхкритические флюиды для получения полимерных частиц и покрытий

Макарян И.А., Костин А. Ю., Седов И.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Полимерные покрытия обладают высокой износостойкостью, прочностью, стойкостью к воздействию атмосферных осадков, солнечного света, температуры, агрессивных химических веществ и т.д. и активно применяются в ряде отраслей народного хозяйства. Используемые в промышленности традиционные методы нанесения защитных полимерных покрытий на основе жидких лакокрасочных материалов в настоящее время успешно вытесняются технологиями порошковой покраски.

Конкуренспособную альтернативу этим методам в процессах получения и переработки полимеров представляют сверхкритические флюиды (СКФ) и технологии с их использованием, позволившие осуществлять микрокапсулирование и микродиспергирование полимерных материалов методами RESS, GAS, SAS, и PGSS, которые приводят к получению частиц микронного, субмикронного и наноразмерного уровня с узким распределением по размеру в среде экологически безопасных сверхкритических растворителей, например CO_2 .

В частности, в Институте проблем химической физики РАН разрабатывается оригинальная и перспективная технология получения полимерных микрочастиц высокой степени чистоты с использованием СКФ. Изучено влияние условий проведения процесса микродиспергирования на морфологию образующихся полимерных частиц; разработана экспериментальная методика сбора образцов микрочастиц при варьировании условий проведения процесса; установлен диапазон параметров, способствующих образованию сплошных полимерных микрочастиц и нанопористых микрочастиц, а также совместному образованию микрочастиц и микроволокон в едином технологическом процессе. Исследована возможность расширения функциональных свойств наносимых покрытий путем придания им супергидрофобных свойств.

Разрабатываемая технология позволяет формировать на основе полученных микрочастиц многослойные многофункциональные композиционные покрытия. Технология основана на комбинировании в непрерывной технологической цепочке процесса неизотермической полимеризации в среде СКФ с диспергированием продукта реакции путем быстрой декомпрессии через капиллярное сопло.

Свойства композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора, полученных полимеризацией *in situ*

Маклакова И.А., Новокшонова Л.А., Кудинова О.И., Гринев В.Г.,
Крашенинников В.Г.
ИХФ РАН, Москва

Синтезированы радиационнозащитные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и бора методом полимеризационного наполнения (полимеризацией *in situ*). В таких материалах происходит замедление быстрых нейтронов полиэтиленом, который имеет максимальную плотность водорода среди полимерных связующих, и затем поглощение замедленных нейтронов в результате реакции с бором.

Композиты получали полимеризацией этилена на поверхности частиц бора, активированных нанесенным катализатором на основе $VC1_4$ и алюминийорганического соединения. Процесс активации проводили в среде углеводородного растворителя или газофазно. Содержание бора в композитах варьировали в пределах 22-88 масс.% (10-75 об.%) при обеспечении равномерного распределения частиц наполнителя в СВМПЭ матрице.

Плотности переработанных горячим прессованием образцов полученных композитов при содержании бора до 35-40 об.% близки к аддитивным, при более высоких наполнениях плотность несколько ниже.

Исследованы физико-механические свойства полученных композитов при сжатии. Показано, что зависимости модуля упругости и условного предела текучести при сжатии от содержания бора имеют экстремальный характер с максимумом в области 65-75 масс.% (43-53 об.%). Снижение этих параметров, очевидно, связано со снижением монолитности образцов композитов при формовании при более высоких наполнениях. Однако, даже при наполнениях 88 масс.% условный предел текучести при сжатии достигает 50 МПа. Важной особенностью композитов является тот факт, что при таких высоких содержаниях бора композиты проявляют способность к пластической деформации и не разрушаются при сжатии.

Сочетание матрицы из СВМПЭ и полимеризационной технологии введения в нее бора позволили ввести в матрицу из СВМПЭ практически любое количество бора вплоть до 90 масс.%, обеспечив требуемый в каждом конкретном случае уровень радиационнозащитных свойств и необходимый уровень деформационно-прочностных характеристик.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием №44.6

О влиянии тонких отличий в свойствах низкомолекулярного полилактида с концевыми карбоксильными группами на свойства наночастиц из него с доксорубицином

Максименко О.О., Шипуло Е.В., Кумскова Н.А., Ермоленко Ю.В., Семенкин А.С., Осипова Н.С., Гельперина С.Э.

ООО «Технология лекарств», Химки, Московская область

При получении полилактидных наночастиц (НЧ) для drug delivery systems пользователи обычно довольствуются сертификатом качества полимера, полученным от производителя, а в статьях указывают только марку и фирму-производителя полилактида. Производители же по умолчанию не указывают данных по ММР полимера (только значение характеристической вязкости), а для значения кислотного числа, указывающего на количество карбоксильных групп, приводят граничное значение. В результате в одну и ту же категорию полилактидов могут попасть разные по своим свойствам полимеры, что может существенно повлиять на свойства получаемых из них наночастиц.

Целью работы было проанализировать близкие по свойствам полилактиды (низкомолекулярные сополимеры молочной и гликолевой кислот 50:50 с концевыми карбоксильными группами) и сравнить свойства наночастиц с доксорубицином (Докс), полученных из этих полилактидов.

Использовали полилактиды PLGA-COOH (50:50) Evonic, Purasorb, Lactel, характеристическая вязкость около 0,2 дл/г. PLGA-Докс НЧ получали методом w/o/w. Для полимеров определяли следующие характеристики: ММР (методом ГПХ), кислотные числа (обратное титрование), остаточный мономер (экстракция, КЭФ) температуру стеклования (ДСК). Исследовали гидролиз НЧ Докс в водной среде (37 °С, PBS, по накоплению в приемной среде молочной кислоты, КЭФ) и высвобождение из них в ту же среду доксорубицина (СФ).

Показано, что при заявленных близких параметрах полимеры существенно отличаются по ММР и количеству остаточного мономера. Выявленные различия в свойствах полимеров отразились на свойствах полученных из них наночастиц, в том числе – на размерах НЧ и степени включения Докс в НЧ, на скорости деградации наночастиц и профиле высвобождения из них доксорубицина, что в свою очередь может отразиться на эффективности и безопасности основанной на PLGA НЧ лекарственной формы.

Таким образом, при получении полилактидных наночастиц следует предварительно подробно исследовать свойства используемых полилактидов: ММР, количество остаточного мономера, кислотное число и температуру стеклования.

Адсорбция ионов на межфазной границе вода-гидрофобная матрица

Ш.И. Маматкулов, З. Хусанов, О. Н. Рузимурадов

Туринский политехнический университет в городе Ташкенте

Поведение ионов на межфазных границах воздух/вода и неполярное вещества/вода является классической проблемой физической химии [1] со всеми вытекающими отсюда последствиями. Явления на межфазной границе вода/воздух в основном являются главными объектами исследования атмосферной химии, тогда как граница вода/неполярное вещество больше относится к биологическим проблемам, как например, самоорганизации протеинов. Из-за различия поверхностных энергии на межфазной границе вода-гидрофобное тело, вода-мембрана, вода/пар и др. наблюдается скачок электростатического потенциала воды ~ 0.5 В [2]. Этот поверхностный потенциал существенно влияет на характер межмолекулярных взаимодействий на определенном слое воды на межфазной границе. Адсорбируясь на межфазной границе анионы энергетически выигрывают на свободной энергии $\sim 20 k_B T$. Поэтому водных растворах ионов, анионы должны накапливаться на поверхности, межфазной границе вода/воздух. Во многих экспериментах показано явное увеличение плотности некоторых анионов на межфазном слое. Поверхностное натяжение на межфазной границе воздух-вода увеличивается при добавлении неорганических солей, что подразумевает отрицательный поверхностный избыток ионов. Однако большинство положительные ионы индуцируют уменьшение поверхностного натяжения, указывающее на положительную поверхность избыток гидратированных протонов. В сочетании с очевидным, отрицательный заряд на чистых воздушно-водяной межфазной границе, полученных из электрокинетических экспериментов, был источником интенсивных дебатов с середины 19-го века. В данной работе изучены поверхностные натяжения ионов OH^- и H_3O^+ на межфазной границе воздух-вода методом молекулярной динамики. Были рассчитаны поверхностные натяжения растворов NaOH , HCl и NaCl и достоверность полученных результатов подтверждена количественным и качественным согласием и экспериментальных результатов. Из исследованных ионов, только H_3O^+ адсорбируется к границе раздела воздух-вода. Адсорбция объясняется глубокой потенциальной ямой, вызванной ориентацией диполя $\text{H}_2\text{O} +$ в межфазном электрическом поле, что было подтверждено результатами квантово-химических исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта № ПЗ-20170926279 от Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Kunz, P. Lo Nostro, B.W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 9 (2004) 1.
2. N.L. Jarvis, M.A. Scheiman, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 74.
3. D. Liu, G. Ma, L.M. Levering, H.C. Allen, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2252.

Моделирование процесса адсорбции атомов тяжелых металлов на поверхности графена для биосенсорных приложений

Маматова А.А.¹, Садыкова О.Г.², Глебов А.А.²

1 Казанский Федеральный Университет, Казань

2 Объединенный Институт Ядерных Исследований

Использование графена и его производных в качестве датчиков следующего поколения для обнаружения в реальном времени токсичных тяжелых металлов требует четкого понимания поведения этих металлов на поверхности графена и реакции графена на воздействие адсорбата – изменение размера запрещенной зоны и усиление фотолюминесценции. Целью исследования является определение селективности графена по отношению к атомам тяжелых металлов: Pb, Cd, Hg. Для этого проводились расчеты энергии адсорбции свинца на поверхность графена методами теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала BP86 и базиса def2-TZVP в программном пакете ORCA [1].

Поскольку добавление иона металла влияет на электронные свойства поверхности графена и всей системы, было смоделировано три варианта расположения адсорбата над графеном (см. рис. 1 [2]). Расчеты проводились для модельных систем графена: 3 x 3 и 5 x 5 (число гексагональных колец в двух направлениях (см. рис. 2)). Моделирование различных расположений адсорбата над графеном проводилось с полной и частичной оптимизацией геометрических параметров.

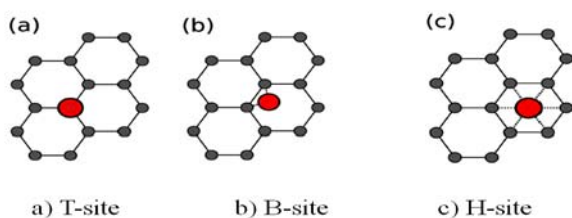


Рисунок 1.

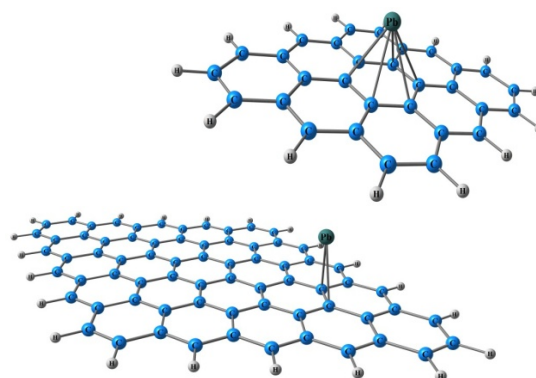


Рисунок 2.

Расчеты показали, что оптимальным расположением иона свинца над поверхностью графена является B-site – расположение иона свинца над серединой C-C связи.

1. Neese F. // *Comp. Mol. Science* 2, 73 (2012).
2. Kengo Nakada, Akira Ishii. *DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene*, Graphene Simulation, Prof. Jian Gong (Ed.), 2011, [Электронный ресурс: <http://www.intechopen.com/books/graphene-simulation/dft-calculation-for-adatom-adsorption-on-graphene>]

Каталитические свойства $\text{BiO}_x/\text{TiO}_2$ фотоэлектродов с разной концентрацией Bi - ионов

Маслов Д.А.¹, Цодиков М.В.¹, Гринберг В.А.², Емец В.В.²,

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИФХЭ РАН, Москва

Пленки диоксида титана нашли применение в качестве фотоанодов в фотоэлектрохимических процессах. Однако, большинство работ в этой области выполнено в условиях генерации носителей заряда в TiO_2 лишь под действием УФ света. Нами было обнаружено, что модифицирование TiO_2 ионами переходных металлов с радиусом много больше, чем у Ti^{4+} , способствует фотокаталитической активности диоксида титана при облучении в видимом диапазоне.

В представленной работе показаны результаты исследований зависимости фотоэлектрокаталитического окисления муравьиной кислоты в водном растворе KOH ($\text{pH} = 4$) при освещении фотоанодов $\text{TiO}_2/\text{F}:\text{SnO}_2$ монохроматическим светом частотой 464 нм (мощность освещения 10 мВтсм^{-2}) от концентрации вводимых ионов Bi^{3+} .

XRD анализ показал, что образцы являются однофазовой системой (структуры TiO_2 - анатаз) при легировании Bi^{3+} вплоть до 10 масс. %.

Было показано, что небольшая концентрация введенных ионов Bi^{3+} приводит к сдвигу фототоков в отрицательную область потенциалов и их увеличению по сравнению с пленками, содержащими повышенное содержание висмута. Такой сдвиг отражает возможность окисления формиат-ионов фотогенерированными дырками и снижает их рекомбинацию с электронами в TiO_2 . Фотоанод нелегированного диоксида титана не показал фотоэлектрокаталитической активности при освещении в тех же условиях, что согласуется с отсутствием поглощения в видимой области спектра. Наибольший сдвиг стационарного потенциала при освещении монохроматическим светом наблюдается для образца с 1 масс. % Bi^{3+} , что свидетельствует о наибольшем накоплении «дырок» в области пространственного заряда на поверхности изогнутой зоны. Увеличение концентрации вводимых ионов Bi^{3+} в пленочный фотоанод сдвигает стационарный потенциал в положительную область и снижает фототоки. Снижение скорости фотоэлектрокаталитического окисления HCOOH при увеличении концентрации легирующего компонента, по-видимому, связано с возможным увеличением скорости рекомбинационных процессов.

Проведенные исследования позволяют лучше понять природу наблюдаемых явлений, что необходимо для поиска путей повышения эффективности фотоэлектрокаталитических процессов и расширения области их применения.

Выражаем благодарность Левину И. С. и Полякову С. Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №33 «Углеродная энергетика: химические аспекты»

Конфокальная микроскопия высыхающей капли жидкости, допированной наночастицами серебра варьируемого размера

Зюбин А.Ю.¹, Константинова Е.И.^{1,2}, Самусев И.Г.¹, Александров К.Ю.¹,
Малащенко В.В.¹, Матвеева К.И.¹, Слежкин В.А.², Гончаров А.Г.,
Брюханов В.В.¹

1. ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград.
2. ФГБОУ ВО «КГТУ», Калининград

Исследование процессов высыхающей капли биологической жидкости твердой смачиваемой подложке является актуальной фундаментальной проблемой ввиду сложных физикохимических и механических процессов дегидратационной самоорганизации [1]. Также показано, что варьируемая морфологическая структура высохшей капли биожидкости может быть использована в качестве дополнительного критерия при медицинской диагностике патологий.

В настоящей работе приведены результаты послойной съемки высыхающей водной капли с красителем Р6Ж, допированной наночастицами серебра варьируемого размера: 20, 32, 51 нм. Исследовано влияние плазмонных эффектов на интенсивность флуоресценции капли, а также процессы термофореза капли в зависимости от размера наночастиц и их наличия в капле.

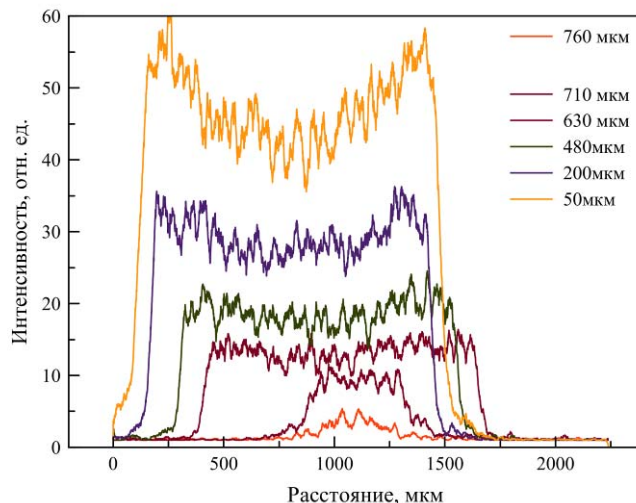


Рисунок 1. Результаты конфокальной флуоресцентной спектроскопии капли Р6Ж, допированной серебра размером 50 нм при варьируемом расстоянии от подложки.

Литература

1. Яхно Т. А., Яхно В. Г. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 8. – С. 133-141.

СВС-металлургия титано-хромового борида из смесей на основе хромата кальция.

Милосердов П.А., Юхвид В.И., Горшков В.А. Милосердова О.М.
ИСМАН, г. Черноголовка

Данная работа направлена на разработку нового подхода к получению высокотвердой литой тугоплавкой керамики на основе боридов хрома и титана с использованием метода СВС-металлургии. Вместо нетехнологичного CrO_3 в качестве хромосодержащего агента выбран CaCrO_4 .

СВС-металлургия является одним из базовых вариантов СВС, использующим для синтеза литой тугоплавкой керамики, композиционных материалов и сплавов высокоэнтальпийные смеси оксидов металлов, активный восстановитель и неметаллы (углерод, бор, кремний или их оксиды). Температура горения таких смесей превышает 3000 – 3500 К, что дает возможность получать тугоплавкую керамику, композиционные материалы и сплавы в литом виде, а также формировать литые изделия и наносить защитные покрытия.

В работе исследовали 2 схемы химического превращения:

1. $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B} = \square \text{CrB}_n + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$, где количество бора (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 .
2. $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{B} = \square \text{TiB} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Для получения титано-хромового борида в смеси 1 варьировали содержание смеси 2.

На основе термодинамических расчётов по программе THERMO были определены исходные смеси для синтеза литых материалов. Эксперименты проводили в реакторах объемом 3,5 л. при начальном давлении азот 5 МПа. Масса смеси составляла от 15 до 100 г. Проведенные эксперименты показали, что смеси горят, в процессе синтеза происходит разделение металлической и оксидной фаз, слитки легко отделяются друг от друга. Результаты анализов целевого слитка в системе 1 показали, что продукт состоит из различных карбидов хрома и непрореагировавшего алюминия. Температура горения смеси 2 недостаточна для получения продукта в литом виде. Варьирование компонентов смеси и использование высокоэнтальпийной добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ позволило получить продукт заданного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00804.

Динамические свойства эластомерных композитов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками

Митряева Н.С.^{1,2}, Мышляев А.В.¹, Стрижак Е.А.^{1,3}

¹ФГБОУ ВПО «ОмГТУ», г. Омск

²АО «НТЦ Углеродных материалов», г. Омск

³ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», г. Омск

Исследовано влияние многостенных углеродных нанотрубок на динамические свойства при сдвиге (D RPA 3000) и динамические свойства при осциллирующей нагрузке (DMA 242D) резиновых смесей и резин на основе синтетического цис-изопренового каучука.

Динамические испытания проводили при температуре 60°C, частоте деформации 1 Гц и с амплитудой от 1 до 300%. В качестве оцениваемых параметров были выбраны: G' – динамический модуль сдвига, G'' - модуль потерь, G^* - комплексный динамический модуль, а также тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$.

Определение динамических модулей, тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и релаксационное поведение эластомерного материала при осциллирующей нагрузке проводилось в режиме «деформация - растяжение» при частоте 1 Гц в температурном диапазоне от минус 140°C до плюс 40°C.

Объектами исследования являлись резиновые смеси и их вулканизаты, технический углерод марки N330, многостенные углеродные нанотрубки МУНТ 1, 2, 3 (ИК СО РАН, г. Новосибирск).

По результатам проведенных исследований можно отметить что, несмотря на отсутствие предварительной подготовки МУНТ с увеличением их концентрации динамические свойства при осциллирующей нагрузке в высокоэластическом состоянии возрастают. Наилучшее качество диспергирования показывают образцы, наполненные МУНТ 2 до концентрации 0,5 масс. ч. Дальнейшее повышение дозировки МУНТ 2 и МУНТ 1 ведет к увеличению эффекта Пейна.

Исследование вулканизационных свойств резиновых смесей до и во время и после вулканизации показало, что наполнение малыми концентрациями МУНТ (до 5,0 масс.ч.) существенного влияния на вулканизационные характеристики не оказывает.

Установлено, что различия в свойствах образцов обусловлены изменениями при варьировании процентного содержания МУНТ в составе резины. Таким образом, определена возможность использования многослойных углеродных нанотрубок для создания эластомерных материалов с улучшенными свойствами.

Получение синтетического природоподобного волокна из целлюлозы методом прямого растворения в ионной жидкости

Михалева М.Г.¹, Усачев С.В.¹, Втюрина Д.Н.¹, Политенкова Г.Г.¹, Ковалева К.И.¹, Герасимов Д.С.², Никольский С.Н.¹, Мельников В.П.¹, Стовбун С.В.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

2. ФКП «Алексинский химический комбинат», Алексин

Для исследования растворимости целлюлозы в ионных жидкостях (ИЖ) проведен синтез органических солей на основе азотсодержащих гетероциклов ароматического и не ароматического строения. Особое внимание направлено на соединения, в основе которых находится имидазольное ядро.

Обнаружено, что такие соединения способны растворять природные полимеры – лигнин и целлюлозу. Основным направлением исследований является поиск ионных жидкостей с повышенной растворяющей способностью.

Ионные жидкости считаются относительно эффективными растворителями целлюлозы и что особенно важно, данный процесс является экологически чистым. Разработка оптимальных лабораторных методик синтеза ионных жидкостей и условий растворения позволит добиться максимальной растворимости целлюлозы и ее эфиров, а также возможности возвращения сольвента в рецикл, что будет способствовать повышению экономичности и экологичности данного процесса. Данное направление является весьма перспективным, так как соответствует всем принципам зеленой химии.

Мы считаем, что процессы прямого растворения целлюлозы в ионных жидкостях подчиняются принципам, в основе которых лежит разработанная нами ранее биофизическая модель волокна целлюлозы [1]. Эта модель объединяет биологическую и физическую модели целлюлозного волокна. Биологическая структурная модель описывает морфологическое строение нативного волокна целлюлозы, состоящего из фибрилл, микрофибрилл и нанофибрилл. Физическая модель учитывает наличие спиральных симметрий, иерархии масштабов знакопеременных хиральных фаз и кристалличность иерархических элементов (нанофибрилл), а также физические аспекты межмолекулярного взаимодействия и взаимной динамики хиральных фаз в различных растворителях и реакционных смесях.

Основным результатом является то, что на основе имидазольного ядра разработаны методы синтеза новых ионных жидкостей, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре (Room-Temperature Ionic Liquid, RTIL), имеющие отрицательные температуры плавления и обладающие гиперголичностью к некоторым окислителям [2]. В этих условиях при использовании описанных ионных жидкостей нам удалось получить волокна с диаметром 50-100 мкм и прочностью 1 ГПа.

1. Стовбун С.В., Никольский С.Н., Мельников В.П., Михалева М.Г., Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Зленко Д.В., Твердислов В.А., Герасимов Д.С., Рогозин А.Д. Химическая физика нитрования целлюлозы // Химическая физика. – 2016.

– T. 35. – № 4. – C. 20-35.

2. Synthesis and testing of hypergolic ionic liquids for chemical propulsion. S.V. Stovbun, A.N. Shchegolikhin, S.V. Usachev, S.V. Khomik, S.P. Medvedev. Available online 7 December 2016.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576516309328>

Горение в свободном газовом заряде после распада детонации

Михалкин В.Н.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹

¹ *ИХФ РАН, Москва*

² *АГПС МЧС РФ, Москва*

Бесспорный интерес как с теоретической, так и практической точки зрения для обеспечения взрывобезопасности при работе с большими количествами горючего газа представляет собой исследование процесса горения свободного газового заряда. Практически отсутствуют публикации по исследованию горения в газовых зарядах без оболочки.

Для создания цилиндрического заряда горючей смеси использовалась методика [1], включающая формирование вертикального заряда в жесткой оболочке, которую перед иницированием горения сбрасывают, перемещая вдоль заряда. Иницирование процесса горения в свободном заряде осуществляли из разгонной трубы диаметром 70 мм и длиной от 600 до 900 мм, срез которой являлся началом свободного цилиндрического заряда. Жесткие оболочки для формирования свободного заряда представляли собой трубы диаметром от 37 до 200 мм и длиной от 500 до 900 мм. Фото регистрация процесса горения в свободном заряде осуществлялась методом целевой развертки. Исследовались топливо кислородные смеси, в качестве горючего использовались водород, метан, этан, пропан, этилен. В разгонной трубе иницирование процесса осуществляли различными способами, позволяющими на срезе трубы получить как детонацию, так и быстрое турбулентное горение.

В результате экспериментов получены зависимости изменение скорости горения вдоль свободного газового заряда. Для всех исследованных смесей наблюдается пульсирующий характер горения вдоль заряда. Фактически наблюдается затухающий колебательный процесс от скорости детонации на срезе иницирующей трубы до 50-30 м/с в конце газового заряда.

Таким образом можно утверждать, что если в процессе выхода детонационной волны в свободный газовый заряд происходит её разрушение, то в последующем иницирование детонации в таком заряде за счет процесса турбулентного горения не произойдет.

Литература:

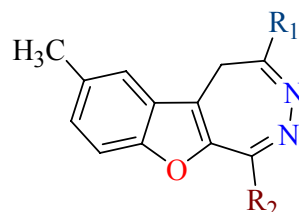
1. Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т.291. № 1. С. 88.

DFT / GIAO расчет ЯМР ^1H и ^{13}C спектров 1,4-биарильных производных бензофуоро[1,2]дiazепинов

Муратов А.В., Ересько А.Б., Берестнева Ю.В., Ракиш Е.В.
ГУ ИНФООУ, Донецк

В работе представлены результаты комплексного исследования структуры и параметров ЯМР спектров ряда новых 1,4-биарильных производных бензофуоро[1,2]дiazепинов.

Особенностью ЯМР ^1H спектров полученных бензофуоро[1,2]-дiazепинов в CDCl_3 при нормальных условиях является проявление протонов метиленовой группы diaзепинового ядра в виде двух уширенных сигналов с химическими сдвигами в области 2,88 – 3,12 м.д. и 4,17 – 4,50 м.д., что указывает на его непланарное строение. Наличие в diaзепиновом кольце двух арильных заместителей уменьшает его конформационную подвижность, и, соответственно, в ЯМР ^1H спектрах наблюдаются отдельные сигналы для экваториального и аксиального протонов метиленовой группы. При увеличении температуры спектроскопического эксперимента до 50°C протоны метиленовой группы diaзепина проявляются уже в виде широкого синглета, указывая на быструю во временной шкале ЯМР ^1H инверсию diaзепинового кольца.



$R_1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$;

$R_2 = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4, 4\text{-OMe-C}_6\text{H}_4,$

$3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил}, 2\text{-тиенил}$

Для двух наиболее стабильных конформеров указанных 1,4-биарильных бензофуоро[1,2]дiazепинов выполнена оценка химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C . Для расчета констант магнитного экранирования стандартным методом GIAO использовали оптимизированные в приближении метода B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p) параметры молекулярной геометрии. Учет влияния растворителя выполнен в приближении модели PCM. Рассчитанные химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C для diaзепинов хорошо согласуются с экспериментальными значениями, полученными в растворе CDCl_3 .

Показано, что изменение конфигурации diaзепинового кольца не приводит к существенным изменениям параметров молекулярной геометрии, электронного строения и величин химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C исследуемых diaзепинов. Наиболее существенные изменения наблюдаются только для химических сдвигов протонов метиленовой группы. Это согласуется с наблюдаемыми экспериментально особенностями ЯМР ^1H спектров diaзепинов данного ряда.

Структурные закономерности синтеза полимер-темплатированных SiO_2 - TiO_2 наноматериалов

*Мусаев Х.Б., Атамурадова С.К., Шерматов Д.К., Рузимурадов О.Н.,
Акбаров Х.И.*

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

Полимер-темплатированные неорганические материалы, получаемые золь-гель методом, относятся к классу нанокompозитных материалов, наука о которых возникла в последние годы на стыке различных областей знаний о полимерах, коллоидной химии, физико-химии ультрадисперсных систем. Одним из оптимальных способов получения полимер-неорганических дисперсных материалов является золь-гель метод, позволяющий проводить процесс в одну стадию при мягких условиях.

Нами были синтезированы и исследованы силикагель и силикагель-титановые материалы через золь-гель реакции тетраэтоксисилана (ТЭОС) и титан (IV)-n-бутоксид (ТБ) в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ 400) в качестве темплата или структурообразующего агента, сопровождаемое удалением темплата термообработкой около 350°C . Изучены текстурные характеристики, параметры пор силикагель и силикагель-титановых материалов до и после удаления темплата ПЭГ 400. В обоих случаях образцы без удаления темплата показывают низкие БЭТ площади поверхности и объемы пор. После термической обработки радикально увеличиваются поверхностные площади и объемы пор. Образцы показывают диапазон поверхностной площади 490 (для SiO_2) и $387 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для SiO_2 - TiO_2 , объем пор 0.42 и $0.18 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ соответственно (Таблица). Эти данные считают разумно высокими для нанопористых силикагель-титановых материалов. Полученные данные по сорбции азота показывают, что участие микропор к измеренным БЭТ площади поверхности и объемам пор незначительно во всех силикагель-титановых пористых образцах, приготовленных с темплатами ПЭГ.

Таблица. Параметры пор SiO_2 и SiO_2 - TiO_2 образцов после удаление ПЭГ 400 при различных температурах.

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{ВЕТ}}$ $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{пор}}$ $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	$D_{\text{ВН}}$ нм	$D_{\text{ВЕТ}}$ нм
ПЭГ/ SiO_2	350	490	0.42	9	3
ПЭГ/ SiO_2	550	131	0.22	12	7
ПЭГ/ SiO_2 - TiO_2	350	387	0.18	3	2
ПЭГ/ SiO_2 - TiO_2	550	295	0.14	4	2

Термогравиметрические исследования показывает, что для РЕГ содержащих силикагель-титановых образцов характерно две потери веса. При низких температурах потеря веса характерно для удаления физически адсорбированной водой и растворителем. Следующие важные потери веса между 200 и 450°C соответствует декомпозиции ПЭГ и алкоксидных групп (-OR), непрореагировавших при гидролизе и конденсации ТЭОС.

Микрофотографии ПЭГ 400 темплатированной сетки неорганических оксидов показывают многочисленные, сферической и цилиндрической формы межсвязанные каналы с постоянными диаметрами частиц 200-250 нм. Агрегация частиц показывает нанопористую структуру в микрометровом уровне. При этом обнаружено, что наночастицы SiO_2 и TiO_2 имеют вид сферической формы с размером 100 нм.

Таким образом, проведенные исследования показывают формирование полимерного звена в неорганической сетке с последующим образованием нанопористой структуры, которая увеличивает эффективность материала при адсорбционной очистке и разделении различных загрязнителей органического происхождения.

Структурные и сорбционные характеристики ионитов на основе поливинилхлорида

Жураев М.М.¹, Кутлимуратов Н.М.¹, Бекчанов Д.Ж.¹, Мухамедиев М.Г.².

1. Чирчикский государственный педагогический институт Ташкентской области

2. Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Проведение исследований по направленному синтезу сорбентов и изучению их физико-химических свойств является одной из актуальных задач. Особое внимание уделяется определению их селективности по отношению к ионам драгоценных, цветных и благородных металлов, очистке сточных вод от отрицательно влияющих на живой организм ионов токсичных и тяжёлых металлов.

Наличие в боковой цепи макромолекулы поливинилхлорида реакционноспособного хлора позволило различными химическими превращениями получить полимеры обладающие анионообменными (ППЭ-1), катионообменными и комплексообразующими свойствами (ППЭ-1-Р).

Таблица

Изменение параметров капиллярно-пористых структур образцов полимеров

Образец	ПВХ	ППЭ-1	ППЭ-1-Р
$X_m, \text{г/г}$	0,0019	0,0157	0,0189
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	6,86	55,13	66,45
$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	0,010	0,089	0,014
$r_k, \text{Е}$	29,15	32,28	42,13

В таблице приведены параметры капиллярно-пористых структур ПВХ и сорбентов ППЭ-1 и ППЭ-1-Р. Из таблицы видно, что при переходе от ПВХ к ППЭ-1 и ППЭ-1-Р величины сорбции ($X_m, \text{г/г}$), удельной поверхности слоёв полимера ($S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$), размера пор ($r, \text{Е}$) и общий объём пор увеличиваются.

Исследована кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и йода анионитом, ионов меди (II), никеля (II) и индия (III) полиамфолитом основе гранулированного поливинилхлорида. Найденные кинетические и термодинамические параметры показывают высокое сродство к аниониту дихромат ионов и молекулярного йода и позволяют установить следующий ряд металлов по их способности к поглощению полиамфолитом: $\text{In(III)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$.

Структурные и сорбционные характеристики ионитов на основе поливинилхлорида

Жураев М.М.¹, Кутлимуратов Н.М.¹, Бекчанов Д.Ж.¹, Мухамедиев М.Г.².

1. Чирчикский государственный педагогический институт Ташкентской области

2. Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Проведение исследований по направленному синтезу сорбентов и изучению их физико-химических свойств является одной из актуальных задач. Особое внимание уделяется определению их селективности по отношению к ионам драгоценных, цветных и благородных металлов, очистке сточных вод от отрицательно влияющих на живой организм ионов токсичных и тяжёлых металлов.

Наличие в боковой цепи макромолекулы поливинилхлорида реакционноспособного хлора позволило различными химическими превращениями получить полимеры обладающие анионообменными (ППЭ-1), катионообменными и комплексообразующими свойствами (ППЭ-1-Р).

Таблица

Изменение параметров капиллярно-пористых структур образцов полимеров

Образец	ПВХ	ППЭ-1	ППЭ-1-Р
$X_m, \text{г/г}$	0,0019	0,0157	0,0189
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	6,86	55,13	66,45
$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	0,010	0,089	0,014
$r_k, \text{Е}$	29,15	32,28	42,13

В таблице приведены параметры капиллярно-пористых структур ПВХ и сорбентов ППЭ-1 и ППЭ-1-Р. Из таблицы видно, что при переходе от ПВХ к ППЭ-1 и ППЭ-1-Р величины сорбции ($X_m, \text{г/г}$), удельной поверхности слоёв полимера ($S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$), размера пор ($r, \text{Е}$) и общий объём пор увеличиваются.

Исследована кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и йода анионитом, ионов меди (II), никеля (II) и индия (III) полиамфолитом основе гранулированного поливинилхлорида. Найденные кинетические и термодинамические параметры показывают высокое сродство к аниониту дихромат ионов и молекулярного йода и позволяют установить следующий ряд металлов по их способности к поглощению полиамфолитом: $\text{In(III)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$.

Синтез эффективных катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья

*Насуллаев Х.А.^{1,2}, Юнусов М.П.², Ибодуллаев С.А.¹, Худайбергманов А.А.¹,
Гуломов Ш.Т.¹*

¹Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт, Ташкент. Узбекистан.

²Национальный Университет Узбекистана им. М.Улугбека

подавляющее большинство месторождений нефти и природного газа Узбекистана классифицировано как сернистые и высокосернистые нефти. Естественно, это создает определенные трудности при получении высококачественного экологически чистого жидкого и газообразного топлива, требует усовершенствования технологии переработки, в том числе и разработки современных отечественных катализаторов гидрообессеривания.

Комплексом физико-химических методов исследован фазовый состав носителей и катализаторов, определено валентное состояние ионов переходных металлов в оксидной форме образцов. Особое внимание было уделено оценке дисперсности активных структур и выявлению их взаимосвязи с ГДС активностью катализаторов. Сопоставлена текстура, фазовый состав, дисперсность активной фазы и поверхностные свойства катализаторов в оксидной и сульфидированной форме, приготовленных последовательной пропиткой носителей соединениями металлов VI и VIII групп

Повышение качества товарных продуктов топлив и масел на (Ni-Mo, Ni-Mo-W) катализаторов гидродеароматизации позволяющие получать базовые масла повышенного качества, то есть с низким содержанием серы и высоким индексом вязкости. Обсуждена роль размерного фактора в формировании активной фазы Ni-Mo и Ni-Mo-W катализаторов с точки зрения активности и стабильности в насыщении водородом три- и бициклических ароматических углеводородов.

Из полученных нами данных, в том числе и по хемосорбции кислорода восстановленной формой катализаторов, следует, что наиболее активные высокодисперсные формы полисоединений молибдена с переходными металлами VIII группы формируются при реализации метода поверхностной сборки. Показано, что при переработке газообразного сырья с повышенной концентрацией примесей кислотного характера целесообразно применять адсорбенты, полученные на основе каолина и Co-Mo-Fe катализаторы, а в процессе снижения полиароматических соединений масляных фракций наибольшей активностью обладает катализатор Ni-Mo-W на Al-Ti носителе.

Эффект размера активной фазы и природы носителя в катализе конверсии биооксигенатов на иммобилизованных частицах золота

*Николаев С.А.¹, Эзжеленко Д.И.¹, Егоров А.В.¹, Чумакова Н.А.¹,
Чистяков А.В.², Арапова О.В.², Жарова П.А.², Губанов М.А.²*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

С помощью методов мокрой химии получены образцы Au/носитель (Au=0.5 вес.%; носитель - Al₂O₃, TiO₂, C, ZrO₂, ZnO, SiO₂) с различной дисперсностью активной фазы (от 3 до 100 нм). Активность композитов изучена в процессах конденсации этанола в линейные альфа-спирты и процессах переработки растительных масел, метиловых эфиров жирных кислот и свободных жирных кислот во фракцию алифатических углеводов. Установлено, что наибольшую активность в изученных процессах проявляют катализаторы на основе наночастиц золота размером 3 нм, осажденные на кислые оксидные носители.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

Селективный гидрогенолиз глицерина в пропиленгликоль-1,2 на ультрадисперсных частицах меди

Николаев С.А.¹, Эзжеленко Д.И.¹, Егоров А.В.¹, Чумакова Н.А.¹, Чистяков А.В.², Арапова О.В.², Жарова П.А.², Губанов М.А.², Дмитриев Г.С.²

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Изучен гидрогенолиз глицерина в пропиленгликоль-1,2 в присутствии 60% медных катализаторов, полученных со-осаждением из нитратов меди и алюминия с помощью NH_4OH и NaOH и прокаленных при 450 и 900 °С. Кинетические кривые расхода глицерина при 200 °С в присутствии Cu -катализаторов удовлетворительно спрямляются в координатах реакции первого порядка. Эффективная константа скорости равна $(1.3-2.4) \text{ Ч} \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Селективность по целевому продукту на всех образцах равна $97 \pm 2\%$.

С помощью РФА, ПЭМ, ЭДА и РФЭС установлено, что активная фаза всех катализаторов представлена частицами меди со средним размером от 20 до 140 нм, поверхность которых состоит из CuO и Cu_2O . Катализаторы $\text{Cu}(450, \text{NaOH})$ и $\text{Cu}(900, \text{NaOH})$ с разной дисперсностью активной фазы (25 и 140 нм), но близким химическим составом активной фазы ($\approx 25\% \text{ CuO}$, $\approx 75\% \text{ Cu}_2\text{O}$) обладают сопоставимой активностью ($67.5 \pm 5 \text{ ч}^{-1} \text{ Ч моль}^{-1}$). В образце, полученном с помощью NH_4OH и прокаленном при 450 °С средний размер частиц меди равен 20 нм. В отличие от образцов, полученных с помощью NaOH состав поверхности активной фазы в образце $\text{Cu}(450, \text{NH}_4\text{OH})$ меняется ($\approx 50\% \text{ CuO}$, $\approx 50\% \text{ Cu}_2\text{O}$), что приводит к уменьшению активности катализаторов до $18 \text{ ч}^{-1} \text{ Ч моль}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

Наноразмерные каталитические суспензии на основе железа, обладающие пониженной селективностью по диоксиду углерода в синтезе Фишера-Тропша в сларри-реакторе

Норко С.И., Дементьева О.С., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

В промышленности синтез Фишера-Тропша в условиях газ-жидкость-твердое тело осуществляют на микрометрических контактах при степени превращения исходного сырья, не превышающей 50%, поскольку при больших значениях данного показателя интенсифицируется образование диоксида углерода по реакции водяного газа. Изучение возможности повышения селективности образования воды и кислородсодержащих соединений взамен утилизации кислорода в CO_2 является весьма актуальной задачей.

В ходе работы были изучены свойства наноразмерных Fe-содержащих катализаторов для осуществления синтеза Фишера-Тропша в сларри-системе с размером частиц дисперсной фазы 2-5 нм, полученных термическим разложением растворов прекурсоров активных компонентов непосредственно в дисперсионной среде. В качестве модифицирующих добавок к каталитическим системам применяли соединения кремния, магния и углерода для формирования активной фазы с различным соотношением Fe/C, Fe/Mg и Fe/SiO₂. Физико-химические свойства полученных систем были изучены с помощью методов динамического светорассеяния, РФА и магнитометрических измерений *in situ*.

Установлено, что введение в качестве модификаторов к Fe-катализаторам соединений кремния, магния и прекурсоров углерода способствует увеличению гидрофобности каталитической поверхности, что приводит к подавлению вторичной реакции водяного газа. В результате теоретический выход диоксида углерода понижается от 40 до 25-35%, при этом данный эффект достигается за счет повышения селективности образования спиртов C₁-C₄ и углеводородов фракции C₂-C₄ (при введении углерода) или C₅₊ (в присутствии добавок магния и кремния).

Методом рентгенофазового анализа доказано, что при введении кремний- или магнийсодержащих добавок происходит формирование фазы состава Fe_xSi/Mg_yO_z, наличие которой способствует подавлению реакции водяного газа. Методом термомагнитного анализа *in situ* установлено, что содержание активной в синтезе Фишера-Тропша магнитной фазы Fe_{2,5}C, ответственной за образование углеводородов, возрастает в присутствии добавочного углерода в составе Fe-суспензий.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет средств проекта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты».

Исследование методами колебательной спектроскопии изменений в процессе превращения лигнина под влиянием СВЧ-излучения

Паланкоев Т.А.¹, Арапова О.В.¹, Роцупкина Д.А.², Цодиков М.В.¹

¹ ИНХС РАН, Москва

² ИБМХ РАН, Москва

Методами колебательной спектроскопии изучено превращение лигнина под влиянием СВЧ - излучения. Показано, что при микроволновом нагреве лигнина в токе CO_2 основным продуктом превращения является синтез-газ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1$, причем в присутствии никеля превращение лигнина происходит в 2-3 раза эффективнее, чем для образцов лигнина, не содержащих Ni. Никель на поверхность лигнина наносили пропиткой 1) из водного раствора ацетата никеля; 2) металлического никеля из коллоидного органического раствора.

Для изучения твердых продуктов превращения лигнина использовали метод ИК - спектроскопии в режиме поглощения, метод КР спектроскопии, а также метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО). Для количественной оценки относительного содержания различных функциональных групп применялась методика введения внутреннего стандарта. Спектры твердых остатков, полученных как в присутствии никеля, так и без металла, значительно отличаются от спектра исходного лигнина (рис.1). Показано, что для образцов с содержанием 1,5 масс.% Ni в лигнине после СВЧ – обработки сохраняется не более 10% алкильных групп и не более 20% ароматических колец относительно исходного лигнина. Простых эфирных связей С-О-С в превращенном остатке лигнина сохраняется около 30-40%. Полученные данные хорошо сопоставимы с результатами углекислотного риформинга лигнина по выходу целевых продуктов H_2/CO . По данным КР спектроскопии в продуктах превращения лигнина образуются конденсированные ароматические кольца в виде графитоподобных частиц.

Исследование спектров ИКДО проводили в ходе нагрева образца в диапазоне температур 25-450 °С в токе аргона или CO_2 в присутствии и в отсутствии никеля. Обнаружено выделение на поверхности лигнина смеси ванилиновой кислоты и ванилинового спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01096 мол_а.

Изучение каталитического крекинга ацетона и углеводородов методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии.

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И.
ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

В последнее время все большую актуальность приобретает вовлечение в нефтепереработку продукта пиролиза биомассы. В отличие от ископаемых углеводородов, продукты пиролиза биомассы являются сложной смесью различных кислородсодержащих органических веществ, которую проблематично перерабатывать в исходном виде стандартными способами. На сегодняшний день показана эффективность переработки кислородсодержащих соединений, содержащихся в биомассе, на цеолитных катализаторах в процессе каталитического крекинга совместно с углеводородами нефти. Однако подробно закономерности каталитического крекинга углеводородов совместно с кислородсодержащими соединениями не изучены.

В данной работе проведено исследование закономерностей протекания каталитического крекинга модельных соединений: ацетона, C_6 углеводородов, а также смесей ацетона с углеводородом с применением ИК-Фурье спектроскопии при пропускании паров реагентов через цеолитный катализатор при температурах до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Были получены ИК спектры, характеризующие превращение модельных соединений на поверхности цеолита. При пропускании ацетона проявляются все полосы поглощения (рис.1) исходного вещества ($1734, 1365\text{ см}^{-1}$) и продуктов его конденсации ($1705, 1600\text{-}1640, 1355\text{ см}^{-1}$). Спектр, полученный при пропускании смеси гексан-ацетон позволяет заключить о наличии синергетического эффекта при совместном превращении: существенно увеличена по сравнению с индивидуальными реагентами интенсивность относящейся к пропилену полосы, наблюдаются изменения в структуре промежуточных продуктов превращения ацетона.

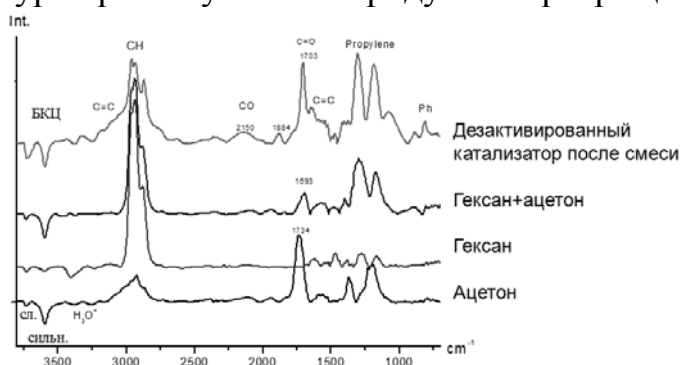


Рисунок 1. ИК-спектры, полученные при пропускании при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ модельных соединений через цеолит ZSM-5

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Влияние структурных свойств носителя Fe – содержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на динамику топохимических процессов с участием синтез-газа.

Панкина Г.В., Чернавский П.А., Шумянец А.В., Лунин В.В.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Катализаторы - железо на инертных носителях - интересны в качестве катализаторов гидрирования СО, поскольку обладают большей активностью по сравнению с массивными железными катализаторами в аналогичных условиях. Активной фазой Fe-содержащих катализаторов считают карбиды различного химического состава [1].

В настоящей работе изучено влияние структурных свойств носителя на примере крупнопористой и мелкопористой алюмо-магниевого шпинелей (АМШ) на кинетику образования соединений железа в процессе активации катализаторов 15 масс.% Fe₂O₃/АМШ с добавкой 2 масс.% калия в синтез-газе Н₂/СО. Изучены физико-химические свойства катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота, проведены элементный, рентгенофазовый и термический (ДТА-ТГА) анализы.

Динамика образования магнетита и карбидирования в процессе активации железо-нанесенных катализаторов Fe/К/АМШ синтез-газом исследована магнитометрическим методом *in situ* [2]. Результаты термпературно-программируемых экспериментов показали, что при активации Fe/АМШ и FeК/АМШ в токе СО/Н₂ для всех катализаторов наблюдается образование карбида Хэгга χ - Fe₅C₂ с температурой Кюри T₀ =257°С. Установлено, что на количество образовавшегося карбида Хэгга влияет пористая структура носителя.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТА РФФИ №16-03 – 00215-а.

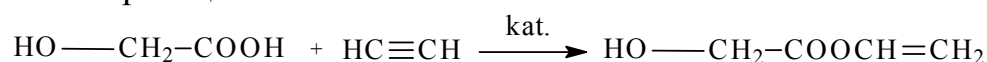
1. Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elseveier. 2004. P.533/
2. Чернавский П.А., Лунин В.С., Захарян Р.А., Панкина Г.В., Перов Н. С. //ПТЭ. 2014 . №1. С.1.

Гомогенно – каталитическое винилирование карбоновых кислот

Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.И., Абдуллаев Ж.Ў.,
Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент.

Карбоновые кислоты и полимеры на их основе проявляют адгезионные свойства, и они, в основном, используются для получения клеящих материалов и покрытий различных поверхностей. Виниловые эфиры карбоновых кислот получают фотополимеризацией малотоксичных биоматериалов.

В данной работе осуществлен процесс винилирования 2-гидроксиэтановой кислоты (гликолевая кислота) ацетиленом гомогенным способом. Реакция проведена в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии катализатора. В качестве катализаторов использованы цинковая соль гликолевой кислоты (10 % от ее массы) и кислоты Льюиса: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (10 % от массы цинковой соли гликолевой кислоты). Процесс винилирования гликолевой кислоты проведен и при температуре $120^\circ C$ в системе ТГФ-катализатор, продолжительность реакции составляла 4 часа. Общая схема реакции:



В нижеприведенной таблице приведены результаты исследования влияния природы катализаторов на процесс винилирования.

Таблица

Влияние природы катализаторов на выход винилового эфира гликолевой кислоты

Катализатор	Выход продукта, %
$ZnCl_2$	51,0
$CrCl_3$	71,3
$FeCl_3$	75,0
$AlCl_3$	70,0
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	84,0

Полученные данные показали, что природа катализаторов существенно влияет на выход винилового эфира гликолевой кислоты. Определена оптимальная температура винилирования гликолевой кислоты - $120^\circ C$, продолжительность реакции 4 часа, катализатор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. При этом выход винилового эфира гликолевой кислоты составляет 84,0 %.

Каталитические свойства низкоконцентрированных Fe-содержащих суспензий в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша в сларри-системе

Пономарева А.К., Дементьева О.С., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

Активность и производительность каталитических систем для осуществления синтеза Фишера-Тропша определяется природой активного металла, их составом и способом формирования активной фазы. Применение в качестве активной фазы наноразмерных металлсодержащих частиц в последнее время приобретает все большую актуальность в связи с качественным изменением свойств системы при переходе в наноразмерную область.

В настоящей работе изучены свойства систем с концентрацией компонента активной фазы 1% масс. (против 15-30%, применяемых в промышленности). Каталитические системы были сформированы методом капельного термолиза растворов солей железа и промотирующих добавок в смеси парафинов фракции C₁₉-C₃₂, показано влияние температуры деструкции растворов прекурсоров металлов на физико-химические и каталитические свойства образцов. Установлено, что снижение температуры деструкции прекурсоров в общем случае приводило к укрупнению размера взвешенных металлсодержащих частиц от 0,7 до 2,5 -3,5 нм. Понижение температуры капельного термолиза приводило к уменьшению активности каталитических центров и, как следствие, снижению степени превращения СО. Однако, такие системы при конверсии исходного сырья характеризовались высоким значением селективности по жидким углеводородам, достигавшим 65% на превращенный углерод против 49-52 % для образцов, полученных высокотемпературным методом. Стоит также отметить 25%-ое снижение производительности по метану и легким углеводородам C₂-C₄ при равных степенях превращения синтез-газа, регистрируемое при уменьшении температуры формирования контактов от 280 до 200-220°C.

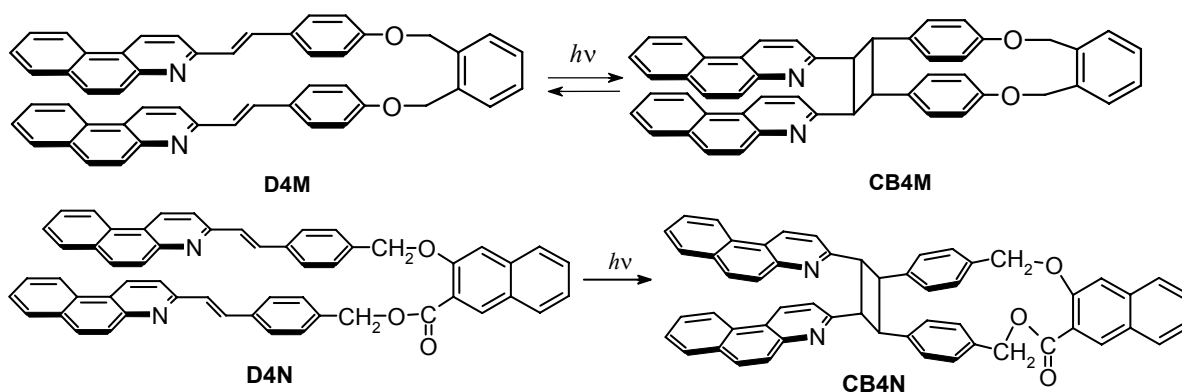
Изучение свойств образцов суспензий, сформированных при пониженных температурах методом, термопрограммированной десорбции СО позволило установить наличие пиков десорбции в высокотемпературной области. При этом молекулярно-массовое распределение продуктов реакции характеризовалось высоким значением показателя роста углеводородной цепи α : 0,89 против 0,67, полученного на образце, спектр которого представлен только пиком слабосвязанного СО.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Сравнительное исследование реакции [2+2]фотоциклоприсоединения в двух стирилбензохинолиновых диадах, образующих циклобутаны с вицинальными бензохинолиновыми заместителями

Поташова¹ Н.И., Гавришова¹ Т.Н., Будыка¹ М.Ф., Федулова² Ю.А.
¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка,
²МГУ им. Ломоносова, ФФФХИ

Исследована реакция [2+2]фотоциклоприсоединения (ФЦП) в двух родственных стирилбензохинолиновых диадах D4M и D4N, которые под действием света образуют циклобутаны CB4M и CB4N с вицинальными бензохинолиновыми (БХ) заместителями.



Для обеих диад реакция ФЦП под действием длинноволнового света (370 нм) протекает практически количественно, поскольку конечные циклобутаны не поглощают действующий свет. Однако под действием коротковолнового света (316 нм) в циклобутане CB4M протекает обратная реакция раскрытия цикла с образованием исходной диады, в то время, как циклобутан CB4N фотохимически инертен (не подвергается реакции раскрытия), т.е. реакция ФЦП в диаде D4M происходит обратимо, а в диаде D4N – необратимо.

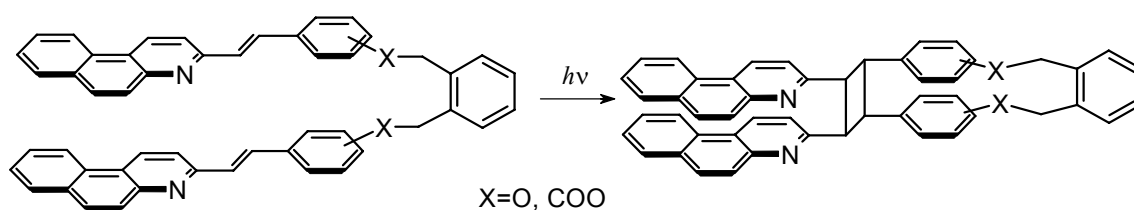
Исследование спектрально-люминесцентных свойств циклобутанов показало, что в CB4N наблюдается люминесценция эксимера, образующегося между двумя вицинальными БХ заместителями, в то время, как в циклобутане CB4M два БХ заместителя излучают отдельно. Таким образом, в возбужденном CB4N преобладает фотофизический процесс – излучение эксимера, а в возбужденном CB4M – фотохимический процесс – раскрытие цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Синтез и фотохимические свойства несимметричной диады, в которой два стирилбензохинолиновых фотохрома связаны с 2,3-нафтиленовым "каркасом" мостиками разной длины

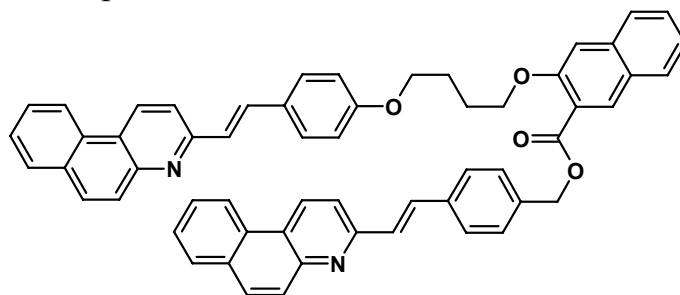
Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Сравнительное исследование свойств разных стирилбензохинолиновых (СБХ) диад показало, что под действием света в диадах протекают две конкурентные реакции – *транс-цис*-фотоизомеризация СБХ фотохромов и стереоселективное [2+2]фотоциклоприсоединение (ФЦП) с образованием соответствующих тетразамещенных циклобутанов.



Мы предположили, что эффективность реакции ФЦП обусловлена симметричной структурой диад, поскольку два СБХ фотохрома связаны с *о*-ксилиленовым "каркасом" мостиковыми группами одинаковой длины, что позволяет сближаться фотохромам в пространстве.

В данной работе, путем трехстадийного синтеза, получена новая СБХ диада, в которой два фотохрома соединены с 2,3-нафтиленовым "каркасом" мостиковыми группами разной длины.



Предварительное исследование фотохимических свойств показало, что в новой диаде, как и в исследованных ранее СБХ диадах, протекают обе конкурентные реакции – фотоизомеризации и ФЦП. Таким образом, несмотря на разную длину двух мостиковых групп, благодаря их гибкости, в новой диаде также достигаются конформации, в которых два СБХ фотохрома сближены на расстояние, достаточное для протекания между ними реакции ФЦП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Зависимость тепловых колебаний нановключения жидкого свинца на дислокации в алюминии от температуры

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.²

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

2. Center for Quantum Devices, NBI, Copenhagen, Denmark

С помощью ПЭМ в интервале температур от 320°C до 449°C в сплаве $Al_{0.95}Pb_{0.05}$ исследовалось *in situ* тепловое движение 15 нм включения жидкого Pb, связанного с закрепленной на концах дислокацией в Al матрице. Температура во время эксперимента снижалась ступенчато. На каждой температурной ступени производилась видео запись наблюдений. С помощью покадровых измерений были получены точки траектории теплового движения включения, а также определены длина и ориентация дислокации.

Анализ траектории позволил получить температурная зависимость среднего квадратичного поперечного смещения включения от линии дислокации. Эта зависимость показывает, что выше температуры плавления Pb среднее квадратичное смещение включения уменьшается при повышении температуры. Это можно связать только с увеличением линейного натяжения дислокации с ростом температуры, т.к. средний квадрат поперечного смещения включения обратно пропорционален линейному натяжению дислокации [1]. В тоже время, ожидается слабое уменьшение энергии упругого поля дислокации из-за понижения упругих модулей. Как известно, линейное натяжение дислокации включает вклады энергий упругого поля дислокации и ядра дислокации. Осцилляции дислокации, вызванные осцилляциями включения, приводят к изменению энергии дислокации только в узкой области вблизи ее линии, где ядро дислокации вносит определяющий вклад в энергию. Поэтому, можно предположить, что поведение эффективного линейного натяжения дислокации определяется зависимостью энергии ядра дислокации от температуры. Возможной причиной увеличения энергии ядра дислокации с температурой может быть образование области жидкой фазы, равновесный диаметр которой растет с температурой [2-4].

1. E. Johnson, S. Prokofjev, V. Zhilin, U. Dahmen, Diffusional behaviour of nanoscale lead inclusions in crystalline aluminum, *Z. Metallk.* 2005, 96, 1171.
2. J.W. Cahn, Nucleation on dislocations, *Acta Metall.* 1957, 5, 169.
3. В.В. Воронков, Дислокация с жидким ядром в пересыщенном твердом растворе, *Кристаллография*, 1972, 17, 716.
4. M. E. Glicksman and R. A. Masumura, Boundary structure and energetics, *Metall. Trans. A* 1977, 8A, 1373.

Шкала полярности липидов согласно элюирующей силе растворителя

Пчёлкин В.П.
ФГБУН ИФР РАН, Москва

При описании индивидуального химического соединения в органической химии в качестве базы его начальной идентификации обычно используют общие числа тех или иных химических элементов в молекуле. Наибольшие проблемы часто имеют место при регистрации соединений с одинаковыми числами каждого из индивидуальных химических элементов в одной и той же молекуле. Для идентификации индивидуальных алифатических соединений применяют эквивалентные длины цепи их молекул, которые можно оценить путём сравнения регистрируемых величин их времён удерживания при ГЖХ-фракционировании (удерживаемых объёмов) со стандартными значениями данных времён, которые установлены для их насыщенных аналогов. Эти величины часто приводят к паре времён удерживания наиболее распространённых представителей нормального гомологического ряда, общее количество чётных углеродных атомов которых используют в качестве целых «реперных» величин. С их помощью обычно оценивают тот же параметр для соединений того же ряда, но с разной ненасыщенностью их молекул.

В условиях адсорбционной ЖХ различных классов липидов с широким диапазоном полярности количественная оценка последней для каждого компонента часто отсутствует в связи с неопределённостью чёткого критерия определения величины их липофильности в подвижных фазах разного состава. В случае планарного варианта ЖХ липидов величины относительного удерживания в подвижной фазе одного и того же состава могут варьировать, но процесс всегда зависит от состава самой фазы. Количественную оценку гидрофобности пула молекул одного и того же класса липидов проводили на той точке компартмента тонкого слоя адсорбента, где их концентрации достигала своего максимального уровня.

Значения элюирующей силы растворителей давно установлены. Элюирующую силу смеси растворителей считали величиной аддитивной, а равной сумме произведений элюирующей силы каждого растворителя и доли последнего в этой смеси. Любой массив произведений значений относительной подвижности каждого отдельно взятого класса липидов и расчётной величины элюирующей силы использованной подвижной фазы представлен совокупностью уровней полярности разных классов липидных молекул с различной длиной и ненасыщенностью углеводородных цепей.

В случае «реперной» пары фосфатидилхолин/фосфатидилэтаноамин значения полярности всех полярных липидов находились в диапазоне от 0 до 34, тогда как для пары глицерин/*n*-гексадекан фиксированные уровни гидрофильности отдельных липидных молекул составляли от 0 до 1000. Они служили ориентиром для сравнения липидов между собой по данному параметру и удовлетворительно отражали их относительную полярность.

Особенности процесса гибели фотогенерированных носителей тока в медь-дефицитных твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$

Рабенок Е.В.¹, Новиков Г.Ф.^{1,2}

1. Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. Факультет физико-химической инженерии МГУ, Москва

Для исследования кинетики гибели носителей тока в данной работе применен метод микроволновой фотопроводимости [1] (диапазон частот 9 ГГц, временное разрешение 50 нс). Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм, $\tau_{\text{имп}}=10$ нс, $I_0=6 \cdot 10^{14}$ фотон/см² за имп.). Для определения времени жизни носителей тока использовали методику разделения вкладов сдвига резонансной частоты и изменения нагруженной добротности резонатора. Для этого анализировали зависимости фотоотклика $\Delta P(f,t)$ от частоты СВЧ-генератора в разные моменты времени [1].

Анализ экспериментальных данных показал, что на всех исследуемых $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ наблюдался спад, который можно было аппроксимировать двумя экспоненциальными функциями. Детальный анализ зависимости изменения добротности, $(\Delta Q)^{-1}$, и сдвига резонансной частоты δf_0 показал, что экспериментальные спады хорошо спрямляются в двойных логарифмических координатах. Обнаружено, что при больших содержаниях меди ($x > 0.3$) скорости спадов $(\Delta Q)^{-1}$ и δf_0 различаются приблизительно в два раза: спад $(\Delta Q)^{-1}(t)$ описывается гиперболой вида t^{-1} , а $\delta f_0(t)$ - вида t^{-2} . Тогда как при малом содержании меди ($x = 0.4$) скорости спадов $\Delta Q^{-1}(t)$ и $\delta f(t)$ быстро выравниваются, что указывает на установление равновесия по электронам между ловушками и зоной проводимости уже на временах < 50 нс. Обнаружено, что с уменьшением содержания меди в $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ наблюдается уменьшение времени жизни фотогенерированных носителей тока. Естественно предположить, что это уменьшение обусловлено образованием глубоких электронных ловушек, например, вакансий V_{Cu} . С этим предположением согласуется также обнаруженный факт, что от содержания меди зависела форма зависимости амплитуды фотоотклика ΔP_{max} от интенсивности света: в твердых растворах с большим содержанием меди зависимость была линейной, тогда как в образцах с меньшим содержанием меди наблюдалась нелинейная зависимость.

Авторы глубоко признательны кандидату химических наук Гапановичу М.В за синтез образцов.

Работа выполнена с использованием УНУ «Микроволновая фотопроводимость 9 ГГц» в рамках госзадания № 01201361850.

1. Novikov G.F., Marinin A.A., Rabenok E.V. // Instruments and Experimental Techniques. 2010. V. 53. № 2. P. 233–239

**Синтез и исследования электрофизических свойств в
крупнокристаллических монокристаллических порошках
 $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ и $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$**

Гапанович М.В.¹, Д. Н. Варсеев², Рабенюк Е.В.¹, Голованов Б.И.¹, Новиков Г.Ф.^{1,2}

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

2. Факультет физико-химической инженерии МГУ, Москва

Крупнокристаллические монокристаллические порошки $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{Se}_4$ и $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$ получены методом твердофазного синтеза в два этапа как описано в [1]. Исследование фазового состава проводилось методом РФА (Cu-K α , АДП-2-01) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, $\lambda=532$ нм). Изучение структуры образцов – оптической и электронной микроскопией. Для исследования кинетики гибели носителей тока применен метод микроволновой фотопроводимости [2] (диапазон частот 36 ГГц, временное разрешение 5 нс). Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм, $\tau_{\text{имп}}=10$ нс, $I_0=8\cdot 10^{15}$ фотон/см² за имп.).

Показано, что при использовании в прекурсорной смеси Cu_2S и SnSe_2 возможно формирование примесной фазы CuS в синтезируемом монокристаллическом кестеритном порошке, содержание которой не зависит от количества CsI . Форма спада фотоотклика после окончания импульса света практически для всех исследуемых образцов была экспоненциальной. Зависимости амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света были нелинейные. Анализ экспериментальных данных показал, что можно говорить о том, что помимо процесса захвата носителей тока акцепторами на временах < 10 нс имеет место гибель носителей тока второго порядка кинетики. Обнаружено, что времена жизни свободных носителей тока в селенистых кестеритах больше (150 – 200 нс), чем в сернистых (< 10 нс). Однако ширина запрещенной зоны селенистых кестеритах меньше, чем у сернистых ($E_g=1,05$ и $1,5$ эВ соответственно). Таким образом, можно предположить, что наиболее перспективным может оказаться использование кестеритов смешанного состава - твердых растворов CZTS-CZTSe.

Работа выполнена с использованием УНУ «Микроволновая фотопроводимость 36 ГГц» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

1. М.В. Гапанович, М.Д. Агапкин, И.Н. Один и др. // Неорг. материалы, 2018, (в печати)

2. Novikov G.F., Marinin A.A., Rabenok E.V. // Instruments and Experimental Techniques. 2010. V. 53. № 2. P. 233–239

Получение стехиометрической, ориентированной пленки Ag_2Se лазерной абляцией

Разумцев А.А., Тверьянович Ю.С., Фазлетдинов Т.Р., Тверьянович А.С.,
Борисов Е.Н.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Получение тонких пленок селенида серебра представляет интерес, поскольку они могут быть использованы в качестве ИК-детекторов, фотовольтаических ячеек или магнеторезистивных сенсоров, кроме того при температурах выше $135\text{ }^\circ\text{C}$ Ag_2Se переходит в суперионное состояние.

Тонкие пленки строго контролируемой толщины могут быть получены методом лазерной абляции, однако до сих пор этим методом не удавалось получить тонкие пленки селенида серебра, не содержащие примеси кристаллов металлического серебра. Причины возникающего отклонения от стехиометрического состава также не были изучены.

Изучение локального элементного состава полученной лазерной абляцией пленки Ag_2Se и стехиометрической мишени показало, что в процессе полета аблированных частиц с размером порядка 10^2 нм с их нагретой поверхности происходит испарение селена, что и приводит к обогащению получаемой пленки серебром.

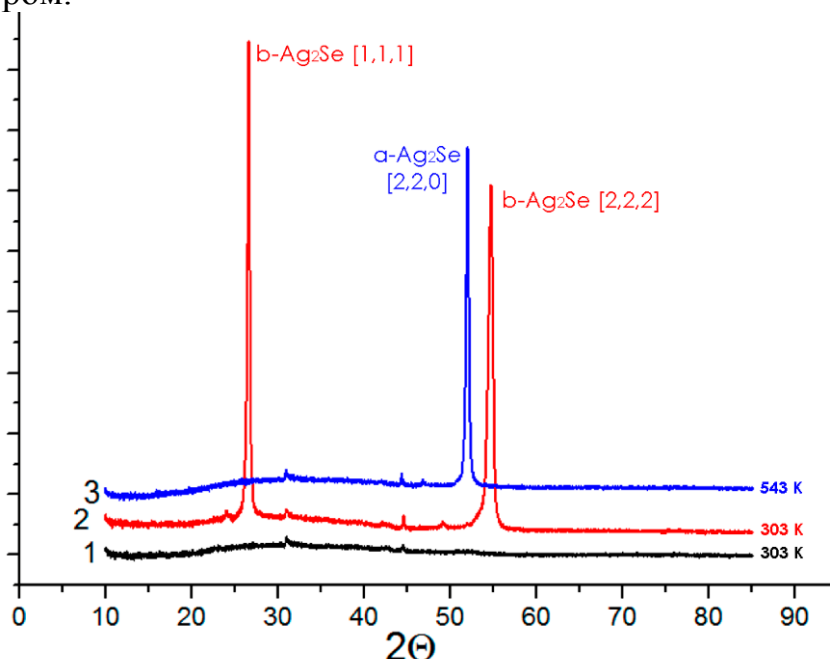


Рис. 1 Рентгенограммы пленки, полученной из мишени с избытком Se до отжига (1), после первого нагрева (2) и при максимальной температуре второго нагрева (3).

Введение в состав мишени избыточного Se в количестве 20 ат. % и отжиг пленки при $270\text{ }^\circ\text{C}$ позволяют получить, согласно данным РФА (рис. 1), стехиометрическую и строго ориентированную пленку Ag_2Se .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований [грант № 17-03-00121].

Исследование условий образования кестеритной фазы методом CBD на различных подложках

Ракитин В.В.¹, Варушкин П.Э.¹, Новиков Г.Ф.^{1, 2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. Ломоносова, г. Москва

Дешевый жидкофазный метод синтеза кестеритных пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) позволяет получать тонкие слои на больших площадях [1]. В настоящей работе рассматривалась возможность получения тонкопленочных материалов CZTS методом CBD на подложках из стекла, ситалла и стекло/Мо. Предполагалось, что тип подложки может влиять на адгезию, рост слоя и некоторые свойства получаемого материала.

В основе синтеза пленок CZTS методом CBD лежит методика, описанная в работах [2, 3]. Рабочий раствор состоял из ацетата меди, хлоридов олова и цинка и тиомочевины, растворенных в диметилсульфоксиде (ДМСО). Прекурсорный раствор наносился на подложки методом центрифугирования со скоростью вращения 1500 об/мин в течение 60 с. Затем полученные пленки отжигались в печи при 550 °С в течение 2 мин. Этот процесс повторялся до пяти раз с целью получения толщины образцов порядка $d = 2-3$ мкм, типичной для поглощающих слоев солнечных элементов.

Ожидаемой зависимости состава образцов CZTS от типа применяемой подложки, судя по результатам комбинации методов РФА и КР-спектроскопии, обнаружено не было. Установлено, что все образцы обладают кестеритной структурой (2θ , °: 28 {112}, 47 {220} и 56 {312} и сдвиг КР, см^{-1} : 338 и 288) в независимости от типа подложек. Кроме того, можно предположить незначительное содержание примесных фаз (Cu_2SnS_3 , Sn_2S_3 и SnS). Наличие фазы Cu_xS анализом КР-спектроскопии обнаружено не было. Установлено, что при увеличении концентрации меди в прекурсорном растворе, образуются пленки CZTS с минимальным содержанием примесных фаз. По всей видимости, отсутствие зависимости свойств пленок от d обусловлено послойным (толщиной $d/5$) способом осаждения. Возможно, зависимость в первом слое ослаблена наличием других слоев.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 16-08-01234 и в рамках госзадания № 01201361850.

Литература

1. Rakitin V.V., Novikov G.F. // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 2 (86). P. 99-112.
2. Xin Hao, John K. Katahara, Ian L. Braly, and Hugh W. Hillhouse // Adv. Ener. Mater. 2014. Iss. 1301823. P. 1-5.
3. Xin Hao, John K. Katahara, Ian L. Braly, and Hugh W. Hillhouse // Phys. Chem. 2015. P. 23859-23866.

Измерение морфологических характеристик клеток HeLa при фотодинамическом воздействии методом голографической томографии

Рогова Д.А.^{1,2}, Белаиов А.В.², Беляева Т.Н.³, Корнилова Е.С.³, Семёнова И.В.², Васютинский О.С.²

1. СПбПУ, Санкт-Петербург
2. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
3. Институт Цитологии РАН, Санкт-Петербург

В настоящее время ведется активное изучение механизмов фотодинамической терапии. Основную роль в ней играет синглетный кислород, который может образоваться при взаимодействии с молекулой фотосенсибилизатора в возбужденном триплетном состоянии. Его образование приводит к запуску различных процессов, инициирующих смерть клетки. В данной работе проводилось исследование реакции клеток линии карциномы шейки матки HeLa на фотодинамическое воздействие с использованием фотосенсибилизатора Радахлорин. Перед проведением экспериментов клетки выдерживались в растворе, содержащем фотосенсибилизатор, при этом происходило его проникновение внутрь клеток.

Для изучения изменения морфологических параметров использовался оптический микроскоп, основанный на принципе голографической томографии. Благодаря сочетанию голографической микроскопии, восстанавливающей изменения формы волнового фронта при его прохождении через исследуемый образец, и вращению зондирующего пучка, производилось восстановление трехмерного распределения показателя преломления во внутриклеточных структурах. Данные о трехмерном распределении показателя преломления клеток использовались для оценки биологических параметров клеток в нормальном состоянии и спустя 24 часа после фотодинамического воздействия.

В эксперименте были получены биологические характеристики клеток: объем, сухая масса, средняя высота, площадь поверхности мембраны и пространственное распределение показателя преломления. Было проанализировано 6 групп клеток в исходном состоянии и после фотодинамического воздействия при различных концентрациях фотосенсибилизатора и на разных дозах облучения. Проведен статистический анализ в результате которого выделены существенные различия между морфологическими изменениями клеток при изменении экспериментальных параметров.

Низкомолекулярные сополимеры этилена со фтормономерами

*Родин В.М., Кулаченков С.А., Новикова А.А., Корнилова Т.А., Ловчиков В.А.,
Емельянов Г.А.*

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург

Низкомолекулярные сополимеры этилена с фторированными мономерами (винилиденфторид, трифторхлорэтилен, тетрафторэтилен, гексафторпропилен) являются малоизученными, но перспективными объектами для получения на их основе термоагрессивостойких покрытий, герметиков, а также композиционных материалов. Соплимеры такого рода по своей химической стойкости принципиально превосходят известные широко применяемые сополимеры винилиденфторида в отношении нуклеофильных сред. Химическая стойкость исследуемых сополимеров приближается к перфторированному полимерам, в отличие от которых они обладают способностью легко обрабатываться из раствора.

В работе рассмотрен стохастический механизм формирования макроцепи исследуемых сополимеров, их микроструктура. Показано, что процесс сополимеризации этилена со фтормономерами в некоторых случаях корректно описывается моделью роста с учетом состояний, в которых на растущем радикальном активном центре ассоциирован мономер.

Для исследуемых сополимеров рассчитаны вероятности присоединения сомономеров к активному центру, а также их относительные активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60033 мол_а_дк.

Кластер кристаллизационных установок для выращивания водорастворимых кристаллов

*Волошин А.Э.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.³, Маноменова В.Л.¹, Родионов А.И.⁴,
Родионов И.Д.⁴, Родионова И.П.⁴, Руднева Е.Б.¹*

1. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
2. ИКИ РАН, Москва
3. ИПМЕХ РАН, Москва
4. ИХФ РАН, г. Москва

В настоящее время в оптико-электронных приборах требуются кристаллы с определенными свойствами. Так, в частности, в фотоприемной аппаратуре, работающей в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, необходимо иметь область пропускания кристалла, используемого в объективе прибора, в диапазоне 250- 280 нм. Выращивание таких кристаллов занимает длительное время (до 3-4 месяцев) и в течение этого времени требуется поддерживать строго заданные условия согласно технологической программе. В связи с необходимостью получения относительно больших количеств таких кристаллов возникла необходимость создания автоматизированной системы для их выращивания.

Целью работы является описание принципов построения и функционирования системы выращивания водорастворимых кристаллов, состоящей из большого числа кристаллизационных установок с автоматизированной системой управления, обеспечивающей надежную работу всех кристаллизационных установок и их дистанционное управление и демонстрация возможностей созданного кластера.

Было решено остановиться на кластерной системе, в которой малые кластеры из 10 кристаллизационных установок с общей системой управления, в свою очередь, объединяются в большой кластер из 220 кристаллизационных установок (с возможностью увеличения общего числа кристаллизационных установок в системе до 500 штук) с общей системой управления и возможностью выхода в интернет, так что это позволит следить за работой каждой кристаллизационной установки и управлять ей дистанционно.

Практическое использование автоматизированного кластера для выращивания кристаллов гексагидрата сульфата никеля, показало правильность заложенных при его проектировании принципов и позволило выращивать кристаллы в необходимом количестве для серийно выпускаемых приборов. Следует отметить, что созданный автоматический кластер позволит выращивать и другие кристаллы из низкотемпературных растворов. Такие, например, как KDP, иодат лития, триглицинсульфат и другие.

Исследование проникновения пламени разбавленной метано-кислородной смеси через препятствия, содержащие палладий

Рубцов Н.М.¹, Калинин А.П.², Цветков Г.И.¹, Трошин К.Я.³, Родионов А.И.³

1. ИСМАН РАН, Московская область

2. ИПМЕХ РАН, Москва

3. ИХФ РАН, г. Москва

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при каталитическом горении в системах производства электроэнергии, для уменьшения концентрации метана в воздухе; в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах, чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов. Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей. Существует также большой интерес к каталитическому частичному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений.

Работа посвящена особенностям поведения Pd в пламени окисления метана в условиях турбулентного течения. Методом скоростной киносъёмки исследовано проникновение пламени разбавленной метано-кислородной смеси через препятствия, содержащие мелкоячеистые железные сетки с расположенными на них витками Pd проволоки. Показано, что при определенных условиях катализатор Pd может подавить развивающееся распространение пламени в разбавленной метано – кислородной смеси из-за высокой эффективности поверхности Pd в реакции обрыва на ней активных центров реакции. Этот эффект наблюдается при температурах ниже той, при которой начинают проявляться каталитические свойства Pd. Поэтому даже в условиях высокой турбулентности кинетические факторы могут быть определяющими. Численное моделирование с использованием уравнений Навье-Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха показало качественное согласие с рядом экспериментальных закономерностей. Полученные результаты представляют интерес для разработки моделей турбулентных течений в реагирующих средах и вопросов взрывобезопасности.

Изучение прохождения УФ-С излучения через атмосферу

Егоров В.В.¹, Калинин А.П.², Родионов А.И.³, Родионов И.Д.³,
Родионова И.П.³

1. ИКИ РАН, Москва
2. ИПМЕХ РАН,
3. ИХФ РАН, г. Москва

Вопросы прохождения ультрафиолетового излучения через земную атмосферу представляют в последние годы значительный интерес, поскольку экспериментальных исследований взаимодействия волн указанного излучения с молекулами воздуха и аэрозолями было выполнено сравнительно немного. Известно, что в УФ диапазоне спектра, особенно в его коротковолновой части (УФ-С диапазон) наблюдается явление слабого поглощения в туманах малой плотности и определяющим фактором становится рассеяние на частицах воды без существенного поглощения.

С целью выявления общих закономерностей, особенностей распространения УФ-С излучения через атмосферу были проведены экспериментальные измерения в загородной местности, в приземных трассах и на территории Москвы. В качестве измерительной аппаратуры использовался монофотонный датчик УФ-С излучения «Скорпион». Источником эталонного излучения служила эксимерная лампа УФ-С диапазона спектра. Измерения проводились на дальностях от 0.2 км до 5.0 км. В загородной местности при наличии тумана даже при дальности в 10 раз выше минимальной дальности видимости уверенно регистрировался сигнал источника излучения, хотя и ослабленный в 50 раз по сравнению с квадратичным законом убывания. В загородной местности туманы чистые и состоят из водяных аэрозолей. Поглощение примесей не наблюдается, и имеются только процессы малоуглового многократного рассеяния. Структура изображения эксимерной лампы состоит из ядра - исходное излучение перерассеянное на малые углы и шлейфа из вторично перерассеянного от атмосферы излучения.

Измерения *на* приземных трассах показали относительно малое влияние на распространение осадков в виде дождя и снега. Установлено, что для приземных трасс поглощение УФ-С излучения можно описывать показателем 0.2 км^{-1} . Выявлено повышенное поглощение волн в приземном слое для промышленных трасс типа оживленной автотрассы, до 0.5 км^{-1} . Данный эффект, скорее всего, объясняется приземными аэрозолями и химическими выхлопами автотранспорта. При проведении измерений на территории Москвы коэффициент ослабления составил $0,3-0,4 \text{ км}^{-1}$.

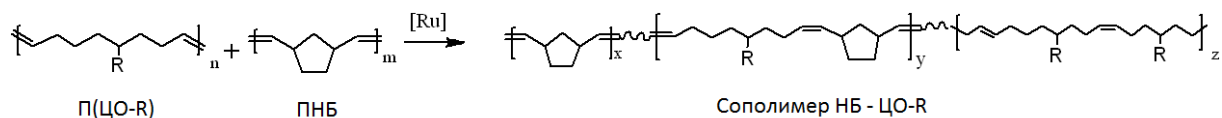
Синтез мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктенон с кислородсодержащими заместителями реакцией полимерного кросс-метатезиса

Роевко А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Шандрюк Г.А.,
Кудрявцев Я.В., Финкельштейн Е.Ш.
ИНХС РАН, Москва

Кросс-метатезис между полимерами – новая межцепная реакция, подробно изучаемая только в последнее десятилетие [1]. Ранее нами было показано, что с ее использованием могут быть синтезированы сополимеры норборнена (НБ) и циклооктена (ЦО), которые трудно получить из мономеров [2, 3]. Интерес представляет введение в сополимеры НБ-ЦО заместителей, способных придавать им интересные свойства. Однако синтез сополимеров НБ с замещенными ЦО из мономеров осуществить еще сложнее.

В настоящей работе синтезирован ряд новых мультиблок-сополимеров взаимодействием полинорборнена (ПНБ) и кислородсодержащих производных полициклооктена (ПЦО-R) (гидрокси-, ацетокси-, карбонил-, эпокси-) в присутствии катализаторов Граббса 1-го и 2-го поколения (схема).

Определены факторы, влияющие на длины блоков в НБ-ЦО(R)



R = -OH, -OAc, =O, эпокси

сополимерах (концентрация катализатора и полимеров, время реакции и др). Изучены особенности протекания реакции в зависимости от типа заместителя в ПЦО. Осуществлен ЯМР-мониторинг превращений Ru-карбеновых комплексов - активных центров реакции - в ходе кросс-метатезиса. Определен ряд активности ПЦО-R во взаимодействии с ПНБ. Изучены термические свойства сополимеров и влияние на них типа заместителя в ПЦО, а также длин блоков в сополимерах. Показана возможность получения кристаллических сополимеров из исходных аморфных гомополимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №16-33-60213

- [1] H. Otsuka, T. Muta et.al., Chem. Commun. 2009, 9, 1073; N.L. Wagner et al., Macromol. Rapid Commun. 2008, 29, 1438;
[2] M.L.Gringolts, Y.I.Denisova et.al., RSC Advances, 2015, 5, 316-319;
[3] G.A. Shandryuk, Y.I. Denisova et.al., Eur. Pol. J., 2017, 86, 143

Каталитический крекинг нефтяных фракций в присутствии соединений вольфрама, сформированных *in situ*

Ромазанова Д.А.^{1,2}, Абрамова Д.С.^{1,2}, Дементьев К.И.¹, Хаджиев С.Н.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наноразмерным дихалькогенидам переходных металлов, в частности, к получению и исследованию физико-химических свойств наноразмерного дисульфида вольфрама WS_2 - добавки, используемой в качестве гидрирующего компонента катализаторов гидрооблагораживания, ультрадисперсных катализаторов гидроконверсии углей и тяжелых нефтяных остатков. Большой интерес также представляет использование добавок данного типа для модифицирования катализаторов крекинга тяжелых углеводородов.

В процессе работы проведены экспериментальные исследования методов получения стабильных вольфрамсодержащих эмульсий различного состава, изучен их термолиз. Микроэмульсии формировали в сырье каталитического крекинга – вакуумном дистилляте и мазуте, служивших дисперсионной средой. В качестве исходного прекурсора применялся паравольфрамат аммония $(NH_4)_2WO_4$, источником серы служил сульфид аммония $(NH_4)_2S$. В результате работы получены стабильные вольфрамсодержащие микроэмульсии с размером частиц дисперсной фазы менее 70 нм. Методами ПЭМ и DLS показано, что в процессе термолиза данных эмульсий происходит разложение прекурсора и агломерация частиц дисперсной фазы с размером агломератов 200 нм; методом РФА идентифицированы фазы сульфида и оксосульфида вольфрама.

При использовании полученных микроэмульсий в качестве сырья каталитического крекинга наблюдали увеличение селективности по целевым продуктам: выход газовой фракции увеличился с 22,6 до 24,3 % масс, причем в газе увеличилась доля насыщенных углеводородов (с 59 до 65%) при снижении выхода молекулярного водорода с 4,3 до 2,4% об. В случае использования вакуумного дистиллята в качестве дисперсионной среды наблюдали увеличение конверсии с 50,3 до 57,9% масс, в случае мазута – с 48,6 до 54,6% масс. Можно предположить, что образующиеся *in situ* сульфиды вольфрама способствуют интенсификации реакций гидрирования за счет внутренних ресурсов водорода в сырье.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Превращение смешанного лигнина в синтез-газ при стимулировании микроволновым излучением

Роцупкина Д.А.¹, Арапова О.В.², Паланкоев Т.А.², Цодиков М.В.²

¹ИБМХ РАН, Москва

²ИНХС РАН, Москва

В настоящей работе представлены результаты по изучению превращения лигнина в присутствии высокодисперсных частиц никеля, сформированных непосредственно на поверхности лигнина, и микроволнового излучения в токе диоксида углерода. В качестве инициатора плазмы использовали углеродный адсорбент, обладающий высокими диэлектрическими потерями.

Каталитические системы были нанесены на поверхность лигнина из органического раствора 1-металлокомплексного соединения, и 2- коллоидного раствора супердисперсных частиц никеля, полученных методом металло-парового синтеза.

Нанесение частиц никеля повышало выход синтез-газа в 3 раза по сравнению с его превращением без активных компонентов. В процессе углекислотного риформинга лигнина, содержащего 1,5 мас.% никеля, при микроволновом излучении скорость образования синтез-газа составляет 86 см³/г*мин с соотношением СО/Н₂~1, конверсия лигнина по выходу водорода достигает 85% при общей конверсии органической массы 65%.

На основании исследования методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и магнитных измерений показано, что на поверхности лигнина формируются суперпарамагнитные частицы никеля с узким распределением частиц по размерам $\langle d \rangle \sim 6$ нм. Методом колебательной спектроскопии изучены закономерности превращения органической массы лигнина в процессе риформинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01096 мол_а.

Фотоиндуцированные процессы и магнитные спиновые эффекты в полимерных пленках композитов с микрокристаллами рубрена и магнитными наночастицами при лазерном возбуждении

¹Румянцев Б.М., ²Берендяев В.И. ²Пебалк А.В., ³Леонтьев В.Л.

¹ИБХФ РАН, Москва

²ГНЦ НИФХИ, Москва

³ИМЕТ РАН, Москва

В настоящей работе исследовано влияние лазерного облучения на свойства полимерных композитов, содержащих магнитные наночастицы (МНЧ) Cu-Ni с пониженной температурой Кюри T_C , которые при комнатной температуре находятся в критическом состоянии, с целью изменить их магнитные характеристики. Для этого исследованы спиновый магнитный эффект (СМЭ) в полях СВЧ диапазона и его декремент в присутствии МНЧ для фотопроцессов (люминесценция, фотогенерация носителей тока) в пленках тройных композитов (полиалканэфириимид+ рубрен + МНЧ) при лазерном возбуждении на длине волны $\lambda 532$ нм. При этом длина волны возбуждения (532 нм) находится довольно близко к 0-0 переходу рубрена (530 нм), так что из-за высокого коэффициента поглощения происходит сильно неоднородное возбуждение микрокристаллов рубрена. Обнаружено существенное снижение абсолютной величины СМЭ (в несколько раз), но относительное возрастание его декремента Δ в слабых полях СВЧ диапазона по сравнению с обычным возбуждением. Из зависимости СМЭ от напряженности поля H и измерений величины Δ в работе, пользуясь методикой, изложенной в работе [1], оценены величины среднего магнитного поля МНЧ H_0 в пленке при лазерном возбуждении из уравнения: $\text{СМЭ}(H_0) = \Delta$ [1]. Эти величины оказались выше, чем при обычном возбуждении в широкой спектральной полосе. Сделан вывод, что одной из причин повышения величины H_0 может быть прямое поглощение лазерного света в объеме МНЧ, которые, хотя и имеют основное поглощение в коротковолновой части спектра (УФ, фиолетовый и синий свет), частично поглощают и свет с $\lambda 532$ нм. Образующиеся в объеме МНЧ квазичастицы (экситоны, магноны) могут быть причиной роста намагниченности. Второй причиной роста H_0 может быть рост диффузионного потока экситонов из МК рубрена, генерируемых вблизи границы, и их взаимодействие с поверхностью МНЧ.

I.V.M.Rumyantsev, V.I.Berendyaev, A.V.Pebalk, V.G.Leontiev, S.B.Bibikov, A.L.Kovarsky. Decrement of Magnetic Spin Effect in Films of Polymer Composites with Rubrene.// High Energy Chemistry, 2017, V.51, № 5, pp 327-332.

Влияние электрического и магнитного полей на фотопроцессы с участием ион-радикальных пар в полимерных фотопроводниках

¹Румянцев Б.М., ²Берендяев В.И. ²Пебалк А.В.,

¹ИБХФ РАН, Москва

²ГНЦ НИФХИ, Москва

Показано, что влияние магнитного и электрического полей при комнатной температуре на фотопроцессы (сенсibilизированная фотогенерация носителей тока, люминесценция и необратимые фотохимические превращения) в пленках полимерных фотопроводников (ПФ) обусловлено участием в них спин-коррелированных ион-радикальных пар (ИРП). При этом влияние магнитного поля (СМЭ) по механизму сверхтонкого взаимодействия (СТВ) (или Δg -механизму) связано с наличием коррелированных спинов, а влияние электрического поля – зарядов у компонентов пары и их термополевой диссоциацией при взаимном движении (диффузии) в кулоновском поле. Обнаружено, что сильная полевая зависимость вероятности диссоциации ИРП в случае высокой химической активности ион-радикалов приводит и к сильной полевой зависимости выхода соответствующих необратимых фотохимических процессов. Рассмотрены случаи химической сенсibilизации (полимерные комплексы с переносом заряда (КПЗ)) и спектральной сенсibilизации ПФ красителями. Обнаружен и исследован слабопольный магнитный эффект (СМЭ) в ПФ на основе полимерных КПЗ. Исследование зависимостей СМЭ от различных факторов позволило сделать важный вывод об особом (возвратном) характере взаимного движения компонентов ИРП на близких расстояниях, а именно, отсутствие сильного кулоновского притяжения в области верификации спиновых состояний ИРП (при разделении в паре $r_0 \leq 1$ нм, где имеется очень слабое обменное взаимодействие порядка Зеемановской энергии). В работе показано, что причиной такого характера взаимного движения компонентов ИРП на малых расстояниях является неточечный характер кулоновского центра из-за существенной делокализации избыточного электрона на акцепторе, которая возрастает в ряду сопряженных акцепторов. Следствием такой делокализации является возрастание подвижности электрона, квантового выхода фотогенерации и СМЭ. Другим важным следствием делокализации является низкая химическая активность анион-радикала A^- , что является причиной фото- и временной стабильности ПФ на основе КПЗ.

Синтез олефинов из продуктов синтеза Фишера-Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов

Сагарадзе А.Д.^{1,2}, Паланкоев Т.А.¹, Дементьев К.И.¹

1. ИХХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Во всём мире растёт интерес к получению топлив и сырья нефтехимической промышленности нетрадиционными способами. Перспективные процессы типа ХТЛ (Gas-to-liquid, Biomass-to-liquid, Coal-to-liquid) практически всегда включают в себя стадию получения синтез-газа, который подвергается дальнейшей конверсии. Полученные в результате полупродукты редко имеют высокое качество и потому нуждаются в дальнейшей переработке.

Особый интерес представляет облагораживание продуктов углеводородов, полученных в процессах ХТЛ, в реакции каталитического крекинга. Молекулярно-ситовые свойства цеолитов обеспечивают высокую селективность процесса, а полученные при этом продукты (высокооктановый бензин, низшие олефины) находят широкое применение.

В работе изучали крекинг жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша (СФТ), полученных в присутствии Со- и Fe-катализаторов. Жидкий продукт СФТ, полученный на кобальтовом катализаторе представляет собой смесь n-алканов C₅-C₃₀; жидкий продукт СФТ с железного катализатора при том же фракционном составе содержит также 24,4% (здесь и далее масс.) олефинов с концевой двойной связью. Крекинг проводили при температуре 650 °С на катализаторах, содержащих цеолиты типа Y и ZSM-5 в различных соотношениях.

Показано, что в присутствии цеолита ZSM-5 выход олефинов C₂-C₄ превышает 40 %, причем увеличение содержания непредельных углеводородов в исходной фракции приводит к снижению конверсии и выхода низших олефинов. По всей видимости, длинноцепочечные олефины значительно более, чем парафины, склонны к конденсации на поверхности цеолита, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Введение цеолита Y в композитный катализатор изменяет соотношение этен : пропен : бутен в продуктах с 1 : 1,4 : 0,8 на 1 : 3,3 : 2,2. Это связано с различием в геометрии пор цеолитов Y и ZSM-5. Большие по размеру поры цеолита Y способствуют образованию бутенов и пропена.

Жидкие продукты крекинга на цеолитах ZSM-5 состоят преимущественно из ароматических соединений C₆-C₈: бензол 9-15%, толуол 33-40%, ксилолы 20-23%. Полученный продукт может служить сырьём для получения индивидуальных ароматических углеводородов, либо использоваться в качестве высокооктановой добавки к моторным топливам.

Ингибированное окисление липосом фосфатидилхолина в водной среде

Сажина Н.Н., Пальмина Н.П., Семенова М.Г.
ИБХФ РАН, Москва

В последнее время большой интерес вызывают работы по созданию и исследованию липосомных структур на основе фосфатидилхолина (ФХ), как наноконтейнеров для доставки в ткани и клетки живых организмов различных лекарственных препаратов, жизненно необходимых ненасыщенных ω -3 и ω -6 жирных кислот, антиоксидантов, витаминов, органических кислот и др. Липосомы из ФХ служат также моделями для изучения биохимических процессов в мембранах живых клеток человека и животных, в частности перекисного окисления липидов (ПОЛ). Поскольку липосомы окисляются и разрушаются под воздействием света и высоких температур, существуют различные способы их защиты от окисления.

В настоящей работе проведено исследование инициированного окисления липосом ФХ в водных растворах при разных температурах и с встраиванием в них ненасыщенной ω -3 альфа-линоленовой ЖК. Изучено также ингибирование окисления липосом фенольными соединениями гвоздичного масла и инкапсулированием их в казеине натрия.

Показано, что инициированное водорастворимым азо-инициатором (ААРН) окисление липосом ФХ при $T=37^{\circ}\text{C}$ можно достаточно эффективно (на 80-90%) ингибировать гвоздичным маслом, однако при повышении температуры до 60°C значительно (в 3-4 раза) увеличивается скорость окисления, и ингибирование образования продуктов окисления липосом существенно (на 20%) уменьшается. Добавление в липосомы ω -3 АЛК приводит к значительному усилению окисления в начальные периоды времени до полного окисления АЛК, после чего наработка ДК уменьшается, и это усиливается с ростом температуры. Использование инкапсулирования липосом казеином натрия снижает окисление липосом на 70%, а совместное действие его с ГМ – на 90%. С повышением температуры эффективность защитной функции казеиновой оболочки существенно снижается даже с ГМ.

Результаты работы могут быть использованы при разработке современных функциональных продуктов питания на основе липосом ФХ с различными природными функциональными нутрицевтиками, а также для технологий их хранения и переработки.

Локальная характеристика оксидного слоя титанового покрытия на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методами АСМ и СТМ/СТС

Сервадий С.Ю., Дохликова Н.В., Харитонов В.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Данная работа посвящена определению методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ/СТС) особенностей морфологии и локальной электронной структуры оксидного слоя, образующегося на поверхности титанового покрытия в результате взаимодействия с атмосферным кислородом. Титановые покрытия синтезировались на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита методом терморезистивного напыления в вакууме. После напыления образцы извлекали из установки и выдерживались на воздухе в течение нескольких суток.

Морфология синтезированного покрытия исследовалась методами АСМ и СТМ. Установлено, что синтезируемые покрытия имеют двуслойную структуру. Нижний слой представляет собой плёнку из плотно соприкасающихся друг с другом зерен титана с характерными латеральными размерами 30-40 нм и высотой 3-6 нм. При этом размеры зерна не зависят от длительности выдержки образца в потоке испаряющегося вещества. Поверх данного слоя расположены крупные капли титана, диаметром 300-400 нм и высотой ~40 нм, равномерно распределённые по поверхности подложки. Заполнение поверхности каплями составило 24%.

Локальная электронная структура образца была исследована методом СТС. Полученные данные свидетельствуют о том, что поверхность зерен титана покрыта смесью оксидов TiO , Ti_2O_3 и нестехиометрическим оксидом TiO_x ($1.5 < x < 2$) с шириной запрещенной зоны 0.5-0.8 эВ. Определено, что формирования оксидного слоя TiO_2 ($E_g=3.2$ эВ) на поверхности зерен титана не происходит.

Обнаружено, что области межзеренных границ заметно отличаются от свободной поверхности титановых зерен по своей локальной электронной структуре. Туннельный ток, усредненный по точкам межзеренных границ, в 5-6 раз превышает ток, усредненный по точкам свободной поверхности зерен титана, во всем диапазоне напряжений смещения (от -2 до +2 В). Предполагается, что ток повышению проводимости туннельного наноконтакта вблизи межзеренных границ приводит наличие локализованных электронных состояний, эквивалентных примесным уровням внутри запрещенной зоны.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-33-00020.

Моделирование процессов переконденсации методом Монте-Карло на примере системы из 100 наночастиц Au₁₀₀

Свалова А.И., Стищенко П.В.
ОмГТУ, Омск

При эксплуатации катализаторов происходит разрушение наночастиц, входящих в их состав, и как следствие изменение и ухудшение их свойств. Одним из механизмов разрушения является переконденсация, ее изучение осложняется режимами эксплуатации катализаторов (высокие температуры и давление), большим разнообразием подложек и различных реагентов, участвующих в реакциях. В последние годы делаются попытки теоретического обоснования процесса переконденсации и поиск способов его контроля, однако единой теории позволяющей делать прогнозы пока не существует.

Предлагаемая нами модель строится в два этапа. На первом этапе была построена зависимость средней энергии атома от формы и размера частицы [1]. На втором этапе формируется массив из N частиц выбранной формы, содержащих по n атомов и методом Монте-Карло проводится моделирование процессов при различных температурах.

Нами рассматривается система, состоящая из 100 наночастиц Au₁₀₀ икосаэдрической формы, и для нее моделируется процесс переконденсации при различных температурах в диапазоне от 300 до 1400 К. Время в рамках этого способа моделирования является величиной относительной и служит только для сравнения скорости процессов.

Количество НЧ при всех температурах монотонно убывает и хорошо аппроксимируется функцией вида $y = a \cdot x^b$, с коэффициентом аппроксимации не менее 0,87. Коэффициент $b \approx -0.3$ для всех температур, коэффициент a быстро убывает и стремится к асимптоте $y = 0$. Т.е. температура не влияет форму получившейся зависимости, но влияет на скорость протекания данного процесса. Если рассматривать время необходимое для уменьшения количества НЧ до 10% от первоначально числа и принять его за единицу при 500 К, то при 300 К оно составит $8 \cdot 10^7$, а при 1400 К $6 \cdot 10^{-8}$.

В дальнейшем мы планируем исследовать более сложные системы, состоящие из большего количества НЧ различных форм (икосаэдрической, кубооктаэдрической, декаэдрической) с различным начальным распределением.

1. Svalova A. I., Stishenko P. V. The Statistical Modeling of the Platinum Nanoparticles in the Transition Area from the Five-fold Symmetry Structure to the Crystal Lattice //Procedia Engineering. – 2015. – Т. 113. – С. 429-434.

Адсорбционные явления в системе кукурбит[7]урил+ферроцен на межфазной границе электрод/раствор

Свиридова Л.Н.^а, Стенина Е.В.^а, Стенин В.Ф.^б

^а Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

^б МЦАИ РАН

Целью настоящего исследования является изучение адсорбционных явлений на границе электрод/раствор в системах, содержащих комплексы кукурбит[7]урила (СВ7) с ферроценом (Fc). Среди множества органических соединений, формирующих инклюзивные комплексы с СВ₇, ферроцен и его производные выделяются тем, что образуют исключительно прочные комплексы с СВ7. Константа комплексообразования СВ7 с гидроксиметилферроценом составляет $3,0 \cdot 10^{-9} \text{M}^{-1}$ (точное значение K_s для комплекса СВ7 с Fc неизвестно, но предполагается высоким. При таких значениях K_s очевидно в объеме раствора практически отсутствуют нейтральные молекулы лиганда.

В настоящее время неизвестно, происходит ли в случае комплексов СВ7 с Fc одновременное комплексообразование с неорганическими катионами. В принципе вывод о протекании одновременного комплексообразования СВ7 с молекулами органических соединений и неорганическими катионами может быть сделан с использованием результатов импедансметрических измерений. Прежде всего этот вывод может базироваться на данных по расположению области потенциалов адсорбции, которая зависит от заряда адсорбирующейся частицы.

С,Е-зависимости были получены в 0.1M Na₂SO₄ с различными эквимольными концентрациями СВ7 + Fc при противоположных направлениях развертки потенциала и при разных временах выдержки электрода при каждом потенциале.

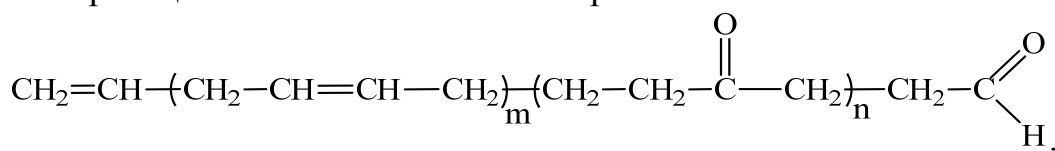
Анализ полученных данных приводит к выводу, что в изученной системе комплекс СВ7⊂Fc, образованный путем включения Fc в гидрофобную полость СВ7, одновременно формирует комплекс с катионом Na⁺ за счет его взаимодействия с карбонильными группами порталов (так же, как это происходит и в отсутствие ферроцена в системе). При этом при отрицательных и малых положительных зарядах поверхности адсорбционный слой по всей вероятности формируется преимущественно катионным комплексом, а с ростом положительного заряда в образовании слоя адсорбата принимают участие нейтральные комплексы СВ7⊂Fc.

Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидом

Сидоров О.И.¹ Евсеев Н.Е.¹ Дубков К.А.²

1. ФГУП ФЦДТ «Союз», город Дзержинский, Московская область
2. Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, город Новосибирск

Изучены свойства ненасыщенного поликетона (НПК) - представителя нового типа реакционноспособных олигомеров:



получаемого методом селективного окисления непредельных каучуков закисью азота.[1,2]

Химическое строение НПК подтверждено методами инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Содержание кислорода в НПК составляет 6%. Методом интерференционной микрометрии установлено, что НПК ограниченно совместим с трансформаторным маслом и совместим с дибутилфталатом. Определена энергия активации вязкого течения НПК, которая составляет 35,3 кДж/моль.

Показано, что НПК может отверждаться динитрилоксидом (ДНО). Эффективная энергия активации отверждения композиции (НПК+ДНО) определённая на основе анализа кинетики изменения её вязкости при различных температурах составляет 31,8 кДж/моль.

Полимерные материалы на основе (НПК+ДНО) I и (НПК+ДНО+Шунгит) II имеют температуру стеклования -66°C и -67°C соответственно, их деформация при разрыве при температуре 20°C составляет 16% и 13% соответственно, а при -50°C – 78% и 79% соответственно.

Проведённые исследования показывают перспективность применения полимерных материалов на основе НПК в различных отраслях техники

Литература

1. Евсеев Н.Е., Сидоров О.И., Дубков К.А. Крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона. Сборник «ИНЭОС OPEN SELECT», М., 2017, с. 143-144.
2. O.I. Sidorov, K.A. Dubkov, S.V. Semikolenov, N.E. Evseev, D.A. Belyakov, O.S. Fursova, V.N. Parmon, and D.V. Pleshakov. A Study of the Properties of Unsaturated Polyketone as a Representative of New-Type Reactive Oligomers for the Development of an Adhesive Composition on Its Basis. Polymer Science, Series D, 2018, Vol. 11, №2, pp. 215-224.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00706)

Исследование NiCr-SiO₂ катализаторов на стабильность и активность в гидрировании модельного соединения бионефти – анизола

Смирнов А.А.^{1,2}, Сухоруков Д.А.², Шилов И.Н.^{1,2}

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Ранее была показана перспективность высокопроцентных NiCu-SiO₂ катализаторов в гидрооблагораживании бионефти (продукт быстрого пиролиза биомассы) и ее модельных соединений [1]. В результате дальнейших исследований [2] был предложен подход использования добавок Р и Мо для модифицирования NiCu катализаторов, что существенно повышает стабильность катализаторов к коксообразованию и воздействию кислот. Однако, это также приводило к значительному снижению удельной поверхности катализаторов за счет образования фосфидов, фосфатов и NiMo сплавов.

Настоящая работа базируется на создании новых катализаторов на основе высокопроцентных Ni-содержащих катализаторов, модифицированных добавками хрома. Так, известно, что Ni-Cr сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью [3], что необходимо при работе с реальным сырьем (рН= 3-4)

При изучении активности восстановленных катализаторов в гидрировании анизола – модельного соединения бионефти – было показано, что введение 10 масс.% хрома в состав Ni-SiO₂ катализатора значительно повышает его активность, тогда как дальнейшее повышение содержание хрома приводит к повышению прочности катализатора наряду со снижением его активности в гидрировании анизола. Вероятно, высокая активность Ni-Cr катализатора связана с образованием высоко реакционноспособных центров хрома с различной степенью окисления, и образованием более дисперсных частиц никеля в присутствии трудно восстанавливаемых оксидов хрома.

Исследование коррозионной стойкости восстановленных катализаторов в растворе уксусной кислоты показало, что Cr-содержащие образцы растворяются в модельной кислой среде меньше, чем немодифицированная Ni система.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00871.

1. Khromova S.A., et al. // Catalysis in Industry. – 2013. – V. 5. – N 3. – P. 260-268.
2. Вуква, М.В., et al. // Catalysis Today. – 2014. – V. 220-222. – P. 21-31.
3. Семенова, И.В., Флорианович, Г.М., Хорошилов, А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

Изучение кальциевой сигнализации в одиночных тромбоцитах.

Спирёва Д.В.¹, Москаленский А.Е.^{1,2}, Кармацких О.Ю.¹, Воробьев А.Ю.^{1,3}

¹НГУ, Новосибирск

²ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

³НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

Тромбоциты – это клетки крови, являющиеся основным компонентом гемостаза. Основная функция тромбоцитов: способность к агрегации для предотвращения потери крови. Агрегацию тромбоцитов необходимо изучать, так как на сегодняшний день это важно для диагностики и лечения состояний, связанных с излишней активностью тромбоцитов, например, при диабете второго типа. Чтобы понять основные механизмы и функции тромбоцитов, необходимы методы исследования *in vitro* реакций тромбоцитов на различные стимулы, как например, искусственная активация одиночного тромбоцита. Новизна нашего метода состоит в том, что до этого проводимые исследования активации одиночных клеток основывались на прикреплении тромбоцитов к поверхности, что существенно изменяло поведение и характеристики клетки [1,2]. Цель данного исследования – научиться наблюдать за внутриклеточной концентрацией кальция у «плавающих» тромбоцитов.

Разработан метод наблюдения динамики кальция в одиночных тромбоцитах, плавающих в суспензии. В суспензию клеток добавляли кальциевый индикатор Fluo-4 и помещали под люминесцентный микроскоп. Клетки распространялись по всему объему капли, часть клеток прикрепилась к поверхности, другие плавали выше. Активацию тромбоцитов проводили обычным способом, добавляя АДФ или адреналин, либо оптически, с использованием фотолабильного аналога эpineфрина (CageEpi), который распадается в растворе под действием УФ излучения, при этом образуется обычный эpineфрин. Нам удалось получить интенсивность флуоресценции плавающих клеток, отследив движение каждой в отдельности, с помощью плагина ImageJ TrackMate [3].

Динамика флуоресценции кальциевого индикатора регистрировалась при УФ-облучении с помощью закрепленного оптоволоконного кабеля. Измерения позволили наблюдать кальциевый пик у плавающих клеток при активации. Так же, мы показали, что фотолабильный клеточный аналог эpineфрина может быть использован для активации тромбоцитов оптически, что значительно уменьшит ошибку измерения, которая связана со смещением клеток при добавлении обычного эpineфрина.

Полученные результаты лягут в основу новой методики изучения активации одиночных тромбоцитов в суспензии. Основная идея представленного подхода заключается в использовании фотолабильных соединений, которые под воздействием излучения запускают активацию тромбоцитов. Это позволит исключить смещения клеток при добавлении активатора. Также исследование показало существенные различия в кальциевой сигнализации у прикрепленных и «плавающих» клеток.

Исследование поддержано грантом РФФ № 18-15-00049.

Литература.

1. Obydennyu S.I., Sveshnikova A.N., Ataulakhanov F.I., Panteleev M.A. (2016) Dynamics of calcium spiking, mitochondrial collapse and phosphatidylserine exposure in platelet subpopulations during activation. *J Thromb Haemost.* 14(9):1867-81
2. Uhl E., Donati A., Reviakine I. (2016) Platelet Immobilization on Supported Phospholipid Bilayers for Single Platelet Studies. *Langmuir*, 32(33), pp 8516–8524.
3. Tinevez, JY.; Perry, N., Schindelin, J. et al. (2017), TrackMate: An open and extensible platform for single-particle tracking, *Methods* 115: 80-90

Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтиленов: синтез и свойства.

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г.,
Гринев В.Г., Новокионова Л.А.
ИХФ РАН, Москва*

Цель настоящей работы – модификация технологических и эксплуатационных характеристик сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в него добавок низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) непосредственно в процессе синтеза. Для создания таких реакторных полимерных смесей (РПС) был применен метод двухстадийной последовательной полимеризации этилена на гомогенном металлоценовом катализаторе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ /метилалюмоксан. Варьирование условий отдельных стадий полимеризационного процесса позволило изменять молекулярную массу низкомолекулярной составляющей и направленно регулировать свойства смесей СВМПЭ/НМПЭ. Синтезированы РПС на основе СВМПЭ с молекулярной массой $M_w=1000$ кг/моль, включающие от 10 до 70 масс.% НМПЭ с $M_w=160$ кг/моль. Изучены морфология и физико-механические свойства полученных полимерных материалов в зависимости от состава РПС и последовательности стадий полимеризационного процесса.

Установлено, что в зависимости от последовательности стадии получения компонентов РПС в смесях одинакового состава изменяется морфология частиц образующего полимера. Методом ДСК показано наличие в материале единой кристаллической фазы. С увеличением содержания низкомолекулярной фракции в СВМПЭ/НМПЭ наблюдается повышение степени кристалличности материала ($\alpha, \%$) от 54,3% для немодифицированного СВМПЭ до 73 % для НМПЭ, причем значение α для всех смесей было выше величины, рассчитанной по правилу аддитивности. Исследование деформационно-прочностных характеристик полученных образцов, показало, что смеси НМПЭ/СВМПЭ обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению со смесями СВМПЭ/НМПЭ одинаковых составов. Изменение величин напряжения при пределе текучести, удлинения при пределе текучести, напряжения при разрыве и модуля упругости для смесей СВМПЭ/НМПЭ согласуется с правилом аддитивности. Однако, для удлинения при разрыве ($\epsilon_p, \%$), величины, характеризующей пластические свойства материала, наблюдается синергетический эффект. Например, для смеси НМПЭ/СВМПЭ состава 50/50 масс.% относительное удлинение при разрыве составляет 770%, что более чем в 1,5 раза превышает величину, рассчитанную из простого правила аддитивности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (мол_а № 18-33-00825), часть работы касающаяся исследования морфологии частиц синтезированного полимера выполнена согласно Гос. заданию 44.6

Адаптация модели Хьюи-Хамелека для процесса полимеризации метилметакрилата в массе

Султанова А.А.^{1,2}, Султанов Р.А.³

1. АН РБ, Уфа
2. БашГУ, Уфа
3. МКУ «ЦИТ», Уфа

Известно, что при высоких степенях конверсии мономера проявляется достаточно резкое нарастание вязкости полимеризационной системы, что ведет к проявлению гель-эффекта, который имеет сильное влияние на скорость полимеризации, конверсию мономера и др. Признанной моделью учета гель-эффекта является работа Хьюи-Хамелека [1] (разработана для полимеризации стирола).

Целью работы являлась адаптация подхода Хьюи-Хамелека к радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе. Определение кинетических параметров реакций, протекающих в процессе полимеризации ММА в присутствии перекиси бензоила (ПБ) / азобисизобутиронитрила (АИБН) с учетом гель-эффекта путем моделирования. Для решения прямой задачи выбрали метод Монте-Карло (ММК).

Таким образом, нами была разработана теоретическая модель радикальной полимеризации ММА с учетом гель-эффекта. Реализовано программное обеспечение. Созданная программа позволяет рассчитывать конверсию мономера, изменение молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и др. (быстродействие программы примерно в 50 раз выше аналогов). Впервые проведена параметризация подхода Хьюи-Хамелека для процесса ММА в массе. При моделировании удалось воспроизвести 32 эксперимента [2–5] по конверсии мономера, концентрации макрорадикалов и поведению ММР полиметилметакрилата при одних и тех же параметрах.

Литература

1. Hui A.W., Hamielec A.E. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study // J. Appl. Polym. Sci. 1972, v. 16, p. 749.
2. Balke S.T., Hamielec A.E. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate // J. Appl. Polym. Sci. 1973. v. 17. p. 905.
3. Stickler M., Panke D. Polymerization of methyl methacrylate up to high degrees of conversion: Experimental investigation of the diffusion-controlled polymerization // J. Polym. Sci. 1984. v. 22. p. 2243.
4. Ito K. Estimation of Molecular Weight in Terms of the Gel Effect in Radical Polymerization // J. Polymer. 1980. v. 12. p. 499.
5. O'Neil G. A., Wisnudel M. B., Torkelson J. M. An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization // Macromolecules. 1998. v. 31. p. 4537.

Способы учёта водородной связи в полуэмпирических расчётах термодинамических характеристик при физической адсорбции спиртов и аминов

Терентьев А.В.¹, Варфоломеева В.В.¹, Ульянов А.В.², Манжелий Е.А.³

1. Самарский университет, Самара

2. ИФХЭ РАН, Москва

3. 25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, Москва

В настоящей работе исследование процесса физической адсорбции направлено на уход от некоторых допущений, связанных с применением опорных молекул и теоретически необоснованных поправочных коэффициентов на водородную связь. В обзорной статье [1] показано, что для соответствия экспериментальных и расчётных значений термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) нежестких молекул принципиальное значение имеет установление точной структуры устойчивых конформеров, которые могут образовывать связь $\text{OH}\cdots\text{N}_{\text{ГТС}}$. Проявление такого взаимодействия исследователи учитывают эмпирической поправкой, например, к потенциалу в форме (6, 8, exp). Однако в этом случае могут возникать ошибки связанные с природой водородной связи [2].

В работе исследованы молекулярные системы, в которых водородные связи значимо сказываются на расчётах ТХА. Рассчитанные значения константы Генри оказались значительно ниже экспериментальных. Известно, что использование потенциала в форме (6, 8, exp) с эмпирической поправкой часто дают хорошие результаты. Однако в некоторых случаях наблюдаются значительные ошибки, например, при расчёте многоатомных спиртов, в которых вклад различных гидроксильных групп неодинаков. Тогда лучшее согласие с экспериментом получается при использовании потенциала $\varphi = (A/r^{12} - C/r^{10}) \cdot \cos \gamma$, учитывающего направленность водородной связи. При адсорбции аминов наблюдается хорошее согласие с экспериментом при использовании потенциала учитывающего только энергию неспецифического взаимодействия. В энергию потенциала $\varphi_{\text{N...ГТС}}$ в форме (6, 8, exp) заложено влияние водородной связи. Но как и в случае с потенциалом кислорода, он не учитывает направленность, что может приводить к ошибкам. Поэтому для азота следует использовать потенциал, описывающий неспецифическую составляющую (6, 8, exp), с добавлением потенциала $\varphi = (A/r^{12} - C/r^{12}) \cdot \cos \gamma$.

[1] Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // ЖСХ, 2017. 58 (3), с. 608–635.

[2] Терентьев А.В., Варфоломеева В.В., Ульянов А.В., Манжелий Е.А. // ЖФХ, в печати.

**Численное и экспериментальное исследование поступательной
неравновесности и влияния малых добавок Хе на порог детонации смеси
О₂-Н₂-Не**

Куликов С. В., Терновая О. Н., Червонная Н. А.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Изучалось влияние малой добавки Хе на условия возникновения детонации в падающей ударной волне при изменении интенсивности волны. Первоначально были проведены эксперименты на ударной трубе со смесями 10%Н₂ + 5%О₂ + 85%Не и 10%Н₂ + 5%О₂ + 84,5%Не + 0,5%Хе [1]. Добавление Хе приводило к смещению порога срыва детонации в область более слабых ударных волн. Данный эффект обусловлен сильным повышением частоты высокоэнергетических столкновений молекул О₂ и Хе во фронте по сравнению с равновесием за волной и последующим значительным ускорением химического взаимодействия О₂ и Н₂ за фронтом. Он является следствием возникновения специфической поступательной неравновесности во фронте волны. Проведённое численное изучение распределений пар молекул О₂ и Хе во фронте ударной волны показало возможность усиления данного эффекта при уменьшении концентрации Хе с 0,5 до 0,25% [2]. Дополнительно выполненные эксперименты это подтвердили [3]. Оказалось, что для смеси с добавкой 0,25% Хе (10%Н₂ + 5%О₂ + 84,75%Не + 0,25%Хе) порог срыва детонации смещается сильнее в область более слабых ударных волн, чем для смеси с 0,5% Хе. Данный факт не оставляет никаких сомнений в том, что этот эффект обусловлен спецификой поступательной неравновесности во фронте волны и не связан как с более высокой столкновительной эффективностью Хе по сравнению с Не, так и с изменением среднего молекулярного веса смеси. Оба последние эффекты могут дать только монотонные зависимости.

1. *Куликов С.В., Манелис Г.Б. // Докл. АН, 2002, т.382, №5, с. 641.*
2. *Куликов С.В., Манелис Г.Б., Терновая О.Н. // Хим. Физика, . 2007, т. 26, №6, с.73.*
3. *Куликов С.В., Червонная Н.А. О влиянии малых добавок Хе на порог детонации смеси О₂-Н₂-Не, Хим. Физика, 2018. Т. 37, №1, с. 66-70.*

Конформационный анализ цитоплазматического домена калнексина для моделирования интерфейса взаимодействия с белком Nef

Ткачёв Я. В., Анашкина А. А., Аджубей А. А.

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва

Белок Nef вируса ВИЧ играет важную роль в патогенезе сопутствующих нейрокогнитивных нарушений, поскольку ответственен за ингибирование активности белка-переносчика холестерина ABCA1. Внутриклеточным партнером белка Nef является калнексин, определяющий регуляцию созревающего в эндоплазматическом ретикулуме ABCA1 [1]. Определение интерфейса взаимодействия калнексина с Nef может быть использовано для предсказания блокирующих это взаимодействие низкомолекулярных соединений.

В данной работе была построена модель структуры цитоплазматического домена калнексина с использованием метода молекулярной динамики совместно со статистическими методами. Для поиска наиболее стабильной конформации цитоплазматического домена калнексина был проведен расчет траектории МД длиной 104 нс с помощью программного пакета VMD/NAMD (потенциал CHARMM27+CMAP, модель воды – TIP3P). Анализ полученной траектории производился с помощью пакета статистических вычислений R и модуля Bio3d[2]. Был произведен иерархический кластерный анализ методом Ворда, и идентифицирован наиболее плотный кластер содержащий 33% всех анализируемых конформаций, из которого была выбрана структура с минимальным среднеквадратичным отклонением от средней по кластеру. Для статистического анализа траектории и визуализации результатов был разработан набор скриптов, позволяющих производить обработку траектории в полуавтоматическом режиме, таким образом, разработанная процедура анализа траектории является в значительной степени универсальной. Выбранная «представительная» структура, имевшая в ходе траектории время жизни 24 нс, была использована для определения интерфейса взаимодействия с белком Nef методом глобального докинга калнексина и Nef с использованием сервера QASDOM[3], и найдены два основных сайта взаимодействия в калнексине и три соответствующих им сайта в Nef.

Работа была поддержана грантом РФФИ №17-54-30021.

[1] Jennelle L, Hunegnaw R, Dubrovsky L, Pushkarsky T, Fitzgerald ML, Sviridov D, Popratiloff A, Brichacek B, Bukrinsky M (2014) *J Biol Chem* (2014), **289**, 28870-28884.

[2] Grant, R., ElSawy, McCammon, C., (2006) *Bioinformatics* **22**, 2695-2696

[3] Anashkina, A.A., Kravatsky, Y., Kuznetsov, E., Makarov A.A. Adzhubei, A.A. *Bioinformatics* (2018), **34** (2), 297–299.

Квантово-химическое моделирование реакции гомолиза трет-бутилгидропероксида

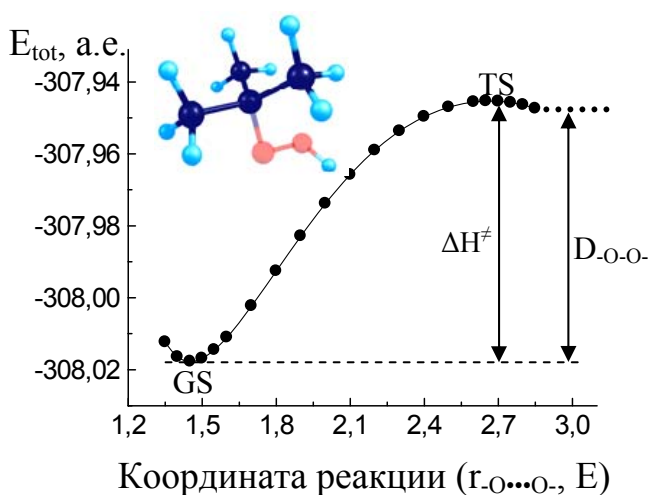
Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Павленко Р.Р.¹

¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк

²ГУ «ИНФОУ», Донецк

Органические гидропероксиды являются структурно лабильными соединениями. Поэтому, прежде всего целесообразно изучить конформационный состав исследуемого объекта и величины барьеров внутреннего вращения. Конформационная смесь *трет*-бутилгидропероксида, вследствие внутреннего вращения -О-Н группы вокруг О-О- связи, состоит из двух конформеров, которые разделены *цис*- ($V_{\text{цис-}}$) и *транс*- ($V_{\text{транс-}}$) барьерами внутреннего вращения. Величина $V_{\text{транс-}} = 3.4$ кДж/моль, а $V_{\text{цис-}} = 32.9$ кДж/моль.

Сечение поверхности потенциальной энергии гомолиза *t*BuOOH получено



при изменении длины пероксидной связи от 1.3 Å до 2.8 Å с шагом 0.1 Å, а в окрестности минимума и максимума энергии с шагом 0.05 Å. Структурные параметры *t*BuOOH полностью оптимизированы на уровне MP2 теории неэмпирической квантовой химии. Частоты гармонических колебаний и нулевые энергии колебаний вычисляются на одном уровне. Оптимизированные геометрические параметры используются для получения

полных электронных энергий.

На пути реакции гомолиза *t*BuOOH локализовано переходное состояние (TS) при -O...O- межъядерном расстоянии 2.68 ± 0.02 Å для используемых базисных наборов функций. Полученные величины энтальпии активации (ΔH^\ddagger) гомолиза *t*BuOOH удовлетворительно согласуются с литературными экспериментальными данными.

Уровень теории квантовой химии	$E_{\text{tot},0}$, а.е.		кДж/моль	
	GS: ROOH	TS: [RO \cdots OH] ‡	ΔH^\ddagger	$D_{\text{O-O}}$
UMP2/6-31G(d,p)	-307.89026	-307.81515	197.3	225.8
UMP2/6-311G(d,p)	-308.01768	-307.94536	189.9	218.9
UMP2/6-311+G(d,p)	-308.02984	-307.95917	185.7	212.9

UMP2/6-311++G(d,p)	-308.03058	-307.95989	185.7	213.1
--------------------	------------	------------	-------	-------

Обнаружено несогласованность энтальпии активации и энтальпии реакции гомолиза *трет*-бутилгидропероксида. Анализируются причины этого эффекта.

Разработка СВС мембраны для процесса дегидрирования бутиленов в бутадиены.

Уваров В.И.¹, Алымов М.И.¹, Лорян В.Э.¹, С. В. Уваров¹, Боровинская И.П.¹, Шустов В.С.¹, Федотов А.С.², Цодиков М.В.²

1. ¹ИСМАН РАН, г. Черноголовка, МО

2. ²ИНХС РАН, г. Москва,

Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков [1]. Работа посвящена синтезу каталитически активных мембран для дегидратации и дегидрированию бутилового спирта с получением водорода и бутадиена, служащего основой для получения синтетических смол, каучука, пластмассы, химических волокон, фармацевтических препаратов, душистых веществ и др.

В работе для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок α - Al_2O_3 крупной фракции «Электрокорунд» белый, 100 мкм. В исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 часа. Далее проводилось одностороннее прессование смеси порошков при давлении 30-90 Мпа. При температурах спекания в области от 1100 до 1450 °С образовывалась жидкая фаза из смеси порошков эвтектического состава окиси магния и карбида кремния в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3 , образуя пористый прочный каркас мембраны. Клиноэнстатит при температуре 1260°C превращался в протоэнстатит Mg_2SiO_4 . Вводили также добавками кремне органических связей, которые при обжиге образуют активный SiO_2 и связывают частицы оксида алюминия, частично взаимодействуя с ним и образуя муллиты (индиалит – $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и шпинель $MgAl_2O_4$). Для процесса дегидрирования бутилена на мембрану из α - Al_2O_3 был нанесён плёночный катализатора на основе γ - Al_2O_3 + К, Се, Cr (5%) + Fe (5%). Также синтезирован пористый конвертер на основе γ - Al_2O_3 . Синтез осуществлялся на основе геля псевдобимитной структуры $AlOON$ с использованием прессования при давлении 30-90 МПа и спеканием при температуре 750 °С. Установлено, что в ходе реакции дегидратации н-бутанола на конверторе из γ - Al_2O_3 образуется бутиленовая фракция с селективностью 99,88-100%. Дегидрирование бутилена с селективным отводом водорода из зоны реакции, позволило увеличить производительность по 1,3-бутадиену с 16,5 до 22,6 л/(ч·г_{акт.компл.}) со степенью извлечения ультрачистого водорода ~ 16% при отсутствии разбавления водой сырьевой бутиленовой фракции.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № гранта 16-03-00098».

Литература

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия, 1988. - 592 с.

Кинетика разложения фенола на поверхности шунгита

Полунина И.А., Полунин К.Е., Ульянов А.В., Буряк А.К.
ИФХЭ РАН, Москва

Одной из важных экологических задач является очистка сточных и питьевых вод от токсикантов. фенол – один из наиболее опасных органических экотоксикантов (2 класс опасности), обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами. сточные воды промышленных предприятий – основной источник фенольных загрязнений. Методов деструкции фенола много, однако, большинство из них малоэффективно и характеризуется существенными недостатками: высокой стоимостью, неполнотой очистки, образованием большого числа побочных продуктов. адсорбционные методы с применением угля и углеродных сорбентов наиболее эффективны и достаточно просты.

Наиболее экологично и полно окисление фенолов кислородом воздуха достигается с применением катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов и благородные металлы. Хорошие результаты дает применение углеродных нанотрубок и наночастиц благородных металлов.

Шунгит является представителем гибридных органо-неорганических материалов, содержащих наночастицы углерода и примеси каталитически активных металлов. Шунгит уступает активированному углю из-за низкой пористости, однако характеризуется малым сопротивлением напору воды, механической прочностью и истираемостью, низкой стоимостью, экологической безопасностью, коррозионной устойчивостью.

В настоящей работе методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследованы процессы разложения фенола в водных растворах. Показано, что при использовании шунгитового материала в процессе разложения фенола не происходит накопления побочных продуктов. Определены кинетические параметры процесса разложения фенола. Предложено эмпирическое уравнение, описывающее зависимость содержания фенола в водном растворе от времени. Продемонстрировано значение неорганических компонентов шунгитового материала для сорбции функционализированных органических соединений из воды. В то же время углеродный компонент шунгита, как и углерод сажи, проявляет большое сродство к сорбции гидрофобных неполярных соединений. Это значительно расширяет диапазон практического использования шунгитового материала в водно-органических средах для их очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-08-01224-а

Разложение гидразина на поверхности шунгитового материала

Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.
ИФХЭ РАН, Москва

Развитие ракетно-космической отрасли невозможно без разработки новых высокоэнергетических топлив. Одним из перспективных жидких топлив является гидразин и его производные – соединения с высокой реакционной способностью. Широкое применение несимметричного диметилгидразина привело к серьезным загрязнениям больших территорий токсичными компонентами ракетных топлив. Гидразин, по сравнению с несимметричным диметилгидразином, обладает более высокой реакционной способностью и токсичностью.

При ликвидации последствий аварийных ситуаций и обезвреживания объектов окружающей среды от токсичных компонентов ракетных топлив хорошо себя зарекомендовал шунгитовый материал. Это дешевый минеральный сорбент, состоящий в основном из аморфного углерода и кремнезема с небольшими количествами оксидов алюминия, кальция, железа и магния. Присутствие на поверхности шунгита каталитически активных соединений титана, хрома, никеля, марганца, меди, кобальта и ванадия позволяет использовать его при очистке воды от нефтепродуктов, фенолов и других токсичных органических загрязнителей. Исследование возможности применения шунгита для детоксикации объектов окружающей среды от гидразина является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – оценка эффективности сорбирующего действия шунгита по отношению к гидразину в различных природно-климатических условиях. Проведены хромато-масс-спектрометрические исследования влияния минерального шунгита на дезактивацию образцов воды, загрязненной гидразином и продуктами его трансформации, в зависимости от концентрации этих токсикантов в воде. Определены концентрационные зависимости процессов разложения гидразина и некоторых продуктов его трансформации на шунгите.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-08-01224-а "Композиционные мембраны на основе минерального шунгита для нейтрализации токсичных компонентов ракетного топлива"

Стеклообразование в системе $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_2\text{Se}$

Фазлетдинов Т.Р., Тверьянович Ю.С., Бальмаков М.Д.
СПбГУ, Санкт-Петербург

В современной химической физике большой интерес представляют процессы, протекающие на межфазных границах. Однако, ввиду большого числа параметров, влияющих на эти процессы (взаимная диффузия, сложность определения эффективной поверхности, деградация кристаллической решетки и т.д.), их изучение крайне затруднительно.

В нашей работе в качестве опытных образцов использовались стекла, состоящие из селенидов германия, мышьяка, сурьмы и серебра. В аморфных образцах отсутствуют трудности, связанные с перестроением кристаллической решетки. Кроме того, наличие германия в системе приводит к достаточно широкой области стеклования, а мышьяка и сурьмы к усложнению структуры и понижению температуры размягчения. С помощью селенида серебра удается контролировать взаимную диффузию образцов на межфазной границе.

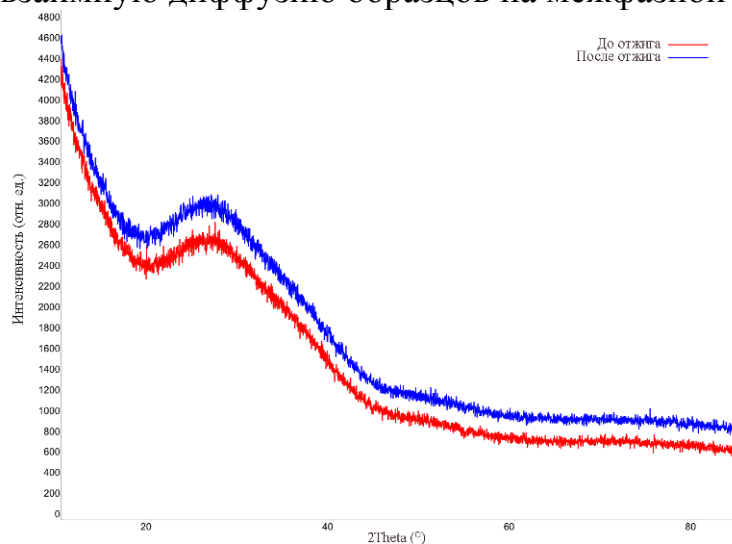


Рис. 1 Рентгенограммы композитных нанослоистых образцов, состоящих из чередующихся слоев селенида серебра и полученных стекол, до и после отжига.

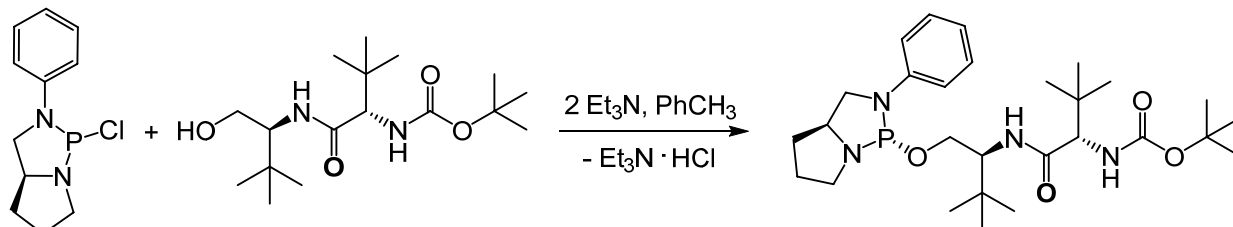
Были выяснены закономерности изменения температуры размягчения стекла с изменением его химического состава. Полученные стекла обладают кристаллизационной устойчивостью, достаточной для предотвращения кристаллизации контактирующих с ними нанослоев селенида серебра (рис.1). Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований [грант № 17-03-00121].

Первый лиганд фосфитной природы для металлокатализа на основе псевдодипептида

Фирсин И.Д., Чучелкин И.В., Жеглов С.В., Гаврилов В.К., Новиков И.М.,
Ширяев А.А., Гаврилов К.Н.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Рассмотрено получение и применение в асимметрическом катализе диамидофосфитного производного псевдодипептида, содержащего стереогенный атом фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидинового цикла. Создание лигандов фосфитной природы на базе амидов аминоспиртов и N-защищенных аминокислот (псевдодипептидов) представляется перспективным, поскольку псевдодипептиды зарекомендовали себя результативными хиральными индукторами, а том числе в катализируемых рутением и родием энантиоселективных процессах переноса водорода.

Следует отметить, что диамидофосфиты имеют сбалансированные электронные характеристики, при этом включение атома фосфора в фосфолидиновый цикл повышает устойчивость лиганда к окислению и гидролизу, а возможность широко варьировать заместители у атомов фосфора и (или) азота позволяет тонко регулировать его стерические и электронные параметры. Наличие асимметрического донорного атома фосфора способно существенно содействовать успешному переносу хиральности в каталитическом цикле.



Показана возможность использования нового диамидофосфитного лиганда в катализируемых палладием и родием асимметрических превращениях. При этом в Pd-катализируемом алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом достигнуто до 84% *ee*, в аминировании этого субстрата пирролидином – до 56% *ee* и в алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанокарбоксилатом – до 68% *ee*. В Rh-катализируемом гидрировании (*Z*)-2-ацетамидо-3-фенил-метилакрилата получено до 53% *ee* [1].

1. К.Н. Гаврилов, И.В. Чучелкин, С.В. Жеглов, В.К. Гаврилов, И.М. Новиков, И.Д. Фирсин, А.А. Ширяев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, 916 – 922.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10356).

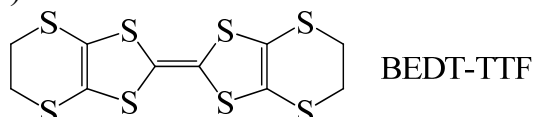
Новые катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионами на основе галогенидов сурьмы(III)

Флакина А.М.¹, Шилов Г.В.¹, Жилыева Е.И.¹, Ван К.В.², Любовская Р.Н.¹

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

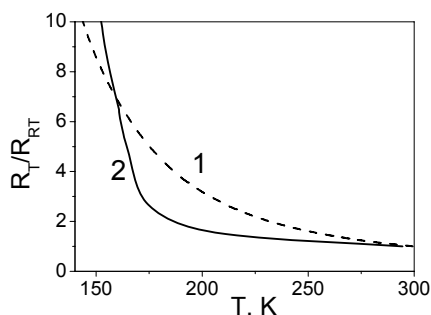
2. Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Получены и исследованы новые гибридные слоистые соединения на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF), содержащие проводящие органические слои из молекул BEDT-TTF и неорганические слои на основе галогенидов сурьмы(III).



Монокристаллы катион-радикальной соли $(\text{BEDT-TTF})_6\text{Sb}_x\text{Cl}_{12}$ ($x \sim 2.8$) (**1**) получены при электрохимическом окислении BEDT-TTF в хлорбензоле в присутствии электролита $\text{NBu}_4\text{SbCl}_4$. При окислении BEDT-TTF в присутствии NBu_4SbI_4 в смеси 1,2-дихлорбензола с ацетоном получены монокристаллы катион-радикальной соли состава $(\text{BEDT-TTF})_2\text{SbI}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**2**).

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что соединение $(\text{BEDT-TTF})_6\text{Sb}_x\text{Cl}_{12}$ имеет слоистую структуру, проводящие органические слои построены из стопок молекул BEDT-TTF δ -типа, неорганические слои образованы сильно разупорядоченными цепочками из октаэдров SbCl_6 .



Зависимость относительного сопротивления от температуры для монокристаллов соединений **1** и **2**.

Обе катион-радикальные соли являются полупроводниками. Проводимость монокристаллов соли **1** при комнатной температуре равна 2 См/см, энергия активации 0.05 эВ. Проводимость монокристаллов **2** при комнатной температуре 3 См/см, при понижении температуры до 185 К наблюдается переход полупроводник-полупроводник, при этом энергия активации проводимости изменяется от 0.025 до 0.126 эВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-01103) и Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0036.

Молекулярный дизайн каталитических систем в реакциях с участием норборнадиена

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Морозова Т.А., Дураков С.А.

Российский технологический университет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков. Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Физико-химические свойства двухкомпонентных нанокатализаторов на основе борорганических и платиновых наночастиц.

Харитонов В.А.¹, Уласевич С.А.², Сарвадий С.Ю.¹, Гришин М.В.¹, Гатин А.К.¹, Шуб Б.Р.¹

1. ИХФ РАН, Москва
2. ИОНХ НАН Беларуси, Минск

В данной работе средствами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии установлены морфология и строение двухкомпонентных покрытий на основе БОН и наночастиц платины. Методом сканирующей туннельной спектроскопии установлены электронное строение и проводимость наночастиц в покрытиях.

Двухкомпонентные покрытия получали последовательным нанесением обоих компонентов на поверхность атомно-ровного носителя – высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Покрытия наночастиц платины формируется путем нанесения водного раствора прекурсора $H_2[PtCl_6]$ на подложку с последующим прогревом подложки с нанесенным раствором до 700 К в сверхвысоком вакууме $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Синтезированные борорганические наночастицы в двухкомпонентном покрытии наносятся на поверхность подложки из коллоидной дисперсии БОН в CCl_4 .

Покрытия представляют собой разветвлённые структуры, образованные агломерациями из кластеров размерами 50-150 нм и высотой 5-7 нм, состоящих из округлых наночастиц платины с латеральными размерами 6-15 нм и высотой 1-3 нм, покрытую слоем из БОН, которые заполняют промежутки между агломерациями платинового компонента и покрывают их одним-двумя монослоями сверху. Результаты топографических измерений свидетельствуют, что данный способ создания двухкомпонентных покрытий обеспечивает уменьшение миграции БОН, их более равномерное распределение по поверхности. По сравнению с нанесением на чистый ВОПГ отсутствуют многослойные агломерации БОН.

Предварительно были получены и исследованы морфология и электронное строение компонентов покрытия по отдельности. Установлены химические свойства однокомпонентных покрытий на основе БОН и наночастиц платины. Оба покрытия проявляют каталитические свойства по отношению к реакции разложения аммиака, однако проявляют их по-разному. Платиновые покрытия склонны отравляться продуктами распада аммиака и постепенно снижают свою каталитическую активность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-53-04014 и гранта БРФФИ № X17PM-004.

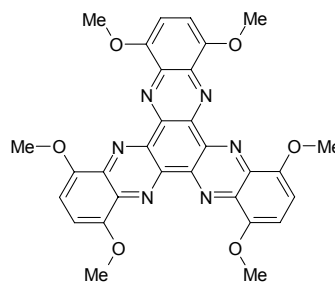
Физико-химические характеристики изолированных отрицательных ионов конденсированного производного трихиноила по данным масс-спектрометрии резонансного захвата электронов

Хатымов Р.В.¹, Муфтахов М.В.¹, Панкратьев Е.Ю.¹, Якущенко И.К.²,
Ярмоленко О.В.²

¹ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

²ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской области

С целью установления физико-химических особенностей, возникающих в веществах под воздействием низкоэнергетических электронов, методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (ОИ) исследованы процессы контролируемого по энергии резонансного захвата электронов молекулами соединения 1,4,7,10,13,16-гексаметокси-5,6,11,12,17,18-гексаазатринафтилена (НМНАТА), перспективного для создания органических катодных материалов. В масс-спектрах ОИ обнаружены пики долгоживущих молекулярных ОИ (М⁻), образующихся захватом электронов в широком диапазоне энергии 0 – 5 эВ и обладающих средним автонеутрализационным временем жизни, достигающим секундного диапазона. Такие наблюдения делались ранее для молекул с аналогичным числом колебательных степеней свободы и высоким адиабатическим электронным сродством (ЕА) (фуллерены и их производные) [1]. Действительно, теоретические оценки методом функционала плотности PBE/3ξ подтверждают высокое значение ЕА НМНАТА (≈1.7 эВ).



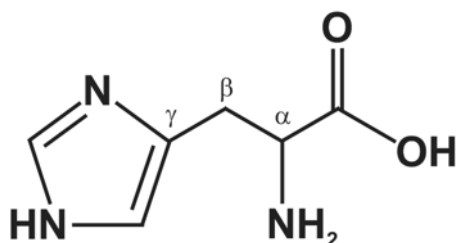
Установлено, что при облучении изолированных молекул НМНАТА свободными электронами с энергиями выше ≈ 2 эВ возникает фрагментация отщеплением только периферийных, метильных групп (СН₃) и не затрагивая ароматического остова молекул. Обнаружение пиков метастабильных ионов, отвечающих распадам $[M - n \cdot CH_3]^- \rightarrow [M - (n+1) \cdot CH_3]^- + CH_3^\bullet$ ($n = 0 \div 2$) свидетельствует о последовательном характере отрыва каждой новой метильной группы. Анализ энергий появления ОИ $[M - CH_3]^-$ в сочетании с квантово-химическими расчетами PBE/3ξ дает оценочное значение прочности связи в нейтральной молекуле $BDE(O-CH_3) \approx 2.5$ эВ, близкое к таковому в *para*-диметоксибензоле (2.57 эВ [2]), а оценки той же связи в молекулярных ОИ (по РРKM-модели [3]) свидетельствуют о ее существенном ослаблении до 1.6 эВ.

Работа поддержана РФФИ, проект № 17-42-020643

1. Tuktarov R.F., Khatymov R.V., Shchukin P.V., et al. // JETP Letters, 2009. - V. 90, No. 7. - Pp. 515–518.
2. Y.-R. Luo. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. // CRC Press LLC, 2003. – 380 pp
3. Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Pogulay A.V. // Int. J. Mass Spectrom., 2008. – V. 273. – Pp. 1–6.

Фрагментация молекул гистидина в резонансных электрон индуцированных реакциях

Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа



Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов исследованы газофазные реакции резонансного присоединения свободных низкоэнергетических электронов молекулами гистидина. Гистидин является одной из двадцати стандартных аминокислот, боковая группа которого содержит имидазольный цикл. Ранее было установлено, что процессы резонансного захвата электронов молекулами имидазола способны приводить к разрушению цикла, что сопровождается характерными реакциями дегидрирования с выходом цианосодержащих осколочных ионов $[M-nH]^-$ ($n=1-4$) [1]. Целью настоящей работы было выяснение влияния имидазольного цикла на стабильность молекулярных отрицательных ионов гистидина и определение специфических особенностей их фрагментации. В результате было установлено, что диссоциативный захват электронов молекулами гистидина происходит во всем исследуемом диапазоне энергий (0-15 эВ), приводя к образованию семнадцати видов фрагментных ионов. Доминирующим диссоциативным каналом является образование ионов $[M-H]^-$ в области низких энергий, что характерно для всех ранее изученных аминокислот. Кривая выхода данных ионов демонстрирует широкий пик с максимумом при 1.31 эВ, вероятно, состоящий из нескольких пиков, обусловленных отрывом атомов водорода из различных положений, включая карбоксильную и имидазольную группы. Также масс-спектр содержит характеристичные для аминокислот ионы, связанные с элиминированием NH_2 , OH , NH_3 , H_2O частиц из карбоксильной и аминогрупп. Другие процессы фрагментации молекулярных ионов, в основном, обусловлены разрывом связей $C_\alpha-C_\beta$ и $C_\beta-C_\gamma$, протекающие в том числе с миграцией атомов водорода. Осколочные ионы, характерные для имидазола (за исключением ионов $[M-H]^-$), в масс-спектре гистидина не зарегистрированы, что свидетельствует о сохранении структуры имидазольного кольца в процессах ионообразования. Этот факт, вероятно, объясняется наличием в исследуемой аминокислоте альтернативных низкопороговых распадных каналов составляющих сильную конкуренцию реакциям с раскрытием цикла.

Работа поддержана РФФИ, проект № 16-08-00384-а.

[1] A. Ribar, K. Fink, Z. Li, S. Ptasicka, I. Carmichael, L. Feketeovb, S. Denifl Stripping off hydrogens in imidazole triggered by the attachment of a single electron // Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 6406-6415.

Устойчивость молекул аза-производных полициклических ароматических углеводородов в свете низкоэнергетических электронно-молекулярных столкновений

Хатымов Р.В.¹, Муфтахов М.В.¹, Хатымова Л.З.¹,
Якущенко И.К.², Ярмоленко О.В.²

¹ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

²ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской области

Благодаря своей высокой термодинамической стабильности, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) широко распространены в природе, а их уникальные оптические, электрические, химические свойства представляют интерес для различных областей науки и техники. Не менее интересны и аза-производные ПАУ, из которых получают жидкокристаллические, эффективные электроно-транспортные материалы, перспективные для изготовления дисплеев, органических солнечных элементов, катодных материалов для литий-ионных батарей и др. Для сравнения с ранее изученным рядом ката-конденсированных ПАУ [1], в настоящей работе исследованы процессы взаимодействия молекул 5,6,11,12,17,18-гексаазатринафтилена (НАТНА) со свободными низкоэнергетическими электронами (0 – 15 эВ). Подобно молекулам ПАУ, для НАТНА обнаружено образование молекулярных отрицательных ионов (МОИ), чрезвычайно устойчивых к распаду как диссоциацией связей, так и выбросом добавочного электрона. Фрагментация по единственному обнаруженному низкоинтенсивному каналу отщепления атома водорода с образованием ОИ $[M-H]^-$ возникает при энергиях электронов E_e выше 5 – 6 эВ, что типично и для молекул ПАУ. Диапазон образования долгоживущих (метастабильных по отношению к автонейтрализации) МОИ распространяется от тепловой энергии электронов E_e вплоть до ≈ 7 эВ, что на 4 эВ выше, чем для наиболее яркого представителя ПАУ – тетрацена, и приближается к характеристикам углеродных атомных кластеров (фуллеренов C_{60} и C_{70} [2]), обладающих высоким адиабатическим электронным сродством EA_a ок. 2.6 эВ. Это наблюдение, а также предварительный анализ измеренной энергетической зависимости времени жизни МОИ относительно автоотщепления электрона, позволяют предположить величину EA_a для молекулы НАТНА около 2 эВ.

Работа поддержана РФФИ, проект № 17-42-020643

Литература

1. R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, P. V. Shchukin. Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017;31:1729-1741.
2. Y. V. Vasil'ev, R. F. Tuktarov, V. A. Mazunov. Resonant Electron Capture Mass Spectra of Fullerenes C_{60} and C_{70} . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997;11:757-761.

Орбитальный подход при объяснении механизма специфического эффекта полярного растворителя в спектрах оптического поглощения

Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

При сравнении спектров поглощения в полярных и неполярных растворителях наблюдаются сдвиги полос поглощения, обусловленные изменением межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. При этом, как правило, более сильное влияние на сдвиги полос в полярном растворителе оказывает образование молекулярных комплексов (специфические эффекты растворителя), и в частности – комплекса с образованием водородных связей [1].

В работе показано, что образование водородного комплекса молекулы хинона с молекулами растворителя (метанола) приводит к изменению энергий молекулярных орбиталей молекулы и, как следствие, изменяется энергетическое расстояние между занятой молекулярной орбиталью (ЗМО) и вакантной молекулярной орбиталью (ВМО). Это изменение энергетической щели между ЗМО и ВМО приводит к соответствующему изменению энергии электронного перехода в полярном растворителе. Результат получен на примере ряда хинонов, при сравнении их спектров поглощения в полярном растворителе (метаноле) и в неполярном (н-гексане). При этом объясняются как батохромные сдвиги $\pi\pi^*$ полос, так и гипсохромные сдвиги $n\pi^*$ полос спектров поглощения хинонов в полярном растворителе по сравнению с неполярным [2-3]. Для расчета геометрии исследуемых молекул и их молекулярных орбиталей применялся метод теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-311+G(d, p). Расчет электронных спектров исследуемых молекул был выполнен методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p).

1. *Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. p.598.*
2. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 6. С. 956.*
Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. // Опт. и спектр. 2016 – Т. 120. № 2. С. 286.

Влияние полярного растворителя на полосы поглощения изомеров хлорфенола

Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

В работе получены спектры оптического поглощения *пара*-хлорфенола, *мета*-хлорфенола и *орто*-хлорфенола в газовой фазе и растворе метанола, на основе которых проведено исследование механизма сдвига $\pi\pi^*$ полос поглощения в растворе метанола по сравнению с газовой фазой. При моделировании общих эффектов растворителя в работе использовалась модель поляризуемого континуума (PCM), а для учета специфических взаимодействий (водородных связей) необходимо было определить ближайшую сольватную оболочку молекул хлорфенола в растворе метанола. В молекулах изомеров хлорфенола донором электронов для образования водородной связи является только атом кислорода гидроксильной группы, следовательно, в растворе метанола будет образовываться, вероятнее всего, только одна водородная связь между молекулой хлорфенола и молекулой метанола. Поэтому в качестве ближайшей сольватной оболочки исследуемых молекул была выбрана одна молекула метанола, образующая водородную связь с атомом кислорода молекулы хлорфенола.

На основе расчетов электронных спектров методом TDDFT B3LYP/6-311++G(d, p) с применением модели PCM, показано, что батохромные сдвиги первой и второй $\pi\pi^*$ полос поглощения в растворе метанола по сравнению с газовой фазой, обусловлены образованием водородной связи между молекулой хлорфенола и молекулой метанола и воздействием на образовавшийся водородный комплекс среды растворителя. Установлено, что отдельное рассмотрение влияния на молекулы *пара*-хлорфенола и *мета*-хлорфенола общих эффектов раствора метанола на основе модели PCM не воспроизводит экспериментальные сдвиги полос поглощения. Точно также и отдельное рассмотрение специального эффекта – образование водородного комплекса молекулы изомера хлорфенола с молекулой метанола не отражает эксперимент. И только совместное применение модели PCM к водородному комплексу дает расчетные сдвиги переходов наиболее близкие к экспериментальным.

Формирование Cu-Co-содержащих каталитических суспензий для получения оксигенатов из синтез-газа

Чудакова М.В., Иванцов М.И., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

Смесь спиртов C_2-C_4 по сравнению с метанолом является более привлекательной высокооктановой добавкой к бензину из-за более высокой теплотворной способности, низкого давления насыщенных паров и хорошей растворимости в углеводородных компонентах. Смешанные спирты могут быть получены в условиях синтеза Фишера-Тропша в присутствии модифицированных катализаторов. Одним из наиболее важных моментов реализации синтеза спиртов является удаление значительного количества тепла реакции для обеспечения контроля температуры процесса, поэтому использование сларри-реактора для осуществления данного процесса является перспективным направлением.

В данной работе методом капельного термолиза была синтезирована серия ультрадисперсных каталитических Cu-Co-содержащих суспензий *in situ* в дисперсионной среде сларри-реактора (парафин П-2) с варьированием таких параметров как: концентрация и соотношение активных металлов, природа прекурсоров и температура синтеза. Физико-химические свойства полученных композитов были изучены с помощью методов динамического светорассеяния, ИК-Фурье-спектроскопии, РФА, магнитометрии *in situ*.

Показано, что данный метод позволяет сформировать стабильные Cu-Co-содержащие суспензии с размером частиц не более 10 нм. Установлено, что при формировании суспензии прекурсоры активных металлов полностью разлагаются с образованием оксидов меди и кобальта, а в ходе активации и синтеза спиртов происходит восстановление до металлической фазы, при этом размер частиц увеличивается незначительно. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в ходе синтеза суспензии происходит образование мостичных нитрокомплексов переходных металлов с мостичным лигандом между атомами металла, а при увеличении концентрации раствора прекурсоров формируются монодентатные нитратные комплексы переходных металлов, что приводит к увеличению содержания фракции спиртов C_2+OH в продуктах реакции. Выявлено, что в присутствии суспензий, сформированных в интервале температур 250-280°C, конверсия CO не превышает 40%, а во фракции оксигенатов преобладает метанол. Снижение температуры синтеза суспензии до 220°C приводит к увеличению конверсии CO в 2 раза и позволяет повысить содержание спиртов C_2+OH до 80%.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Разработка математической модели процесса обжига отработанного активированного угля

Шадрин Г.К., Куимов Д. В.

Восточный научно-исследовательский институт цветных металлов,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Активированный золотосодержащий уголь используется на золотоизвлекательных обогатительных фабриках для адсорбции золота. Для извлечения драгметаллов из отработанного угля его предварительно обжигают при температуре не более 600 °С. Ограничение по температуре заставляет подавать на обжиг ограниченное количество воздуха, это является причиной возникновения в процессе обжига градиента концентраций веществ по пространственным координатам установки. Качественно процесс горения углерода хорошо изучен, но количественные характеристики зависят от вида продукта и для данного угля отсутствуют.

Цель разработки математической модели – по результатам лабораторных исследований выявить закономерности собственно сжигания активированного угля, отвлекаясь от геометрических размеров реактора. Сформирован ряд допущений, который позволил получить ячеечную математическую модель процесса обжига в виде уравнений

$$\frac{dC_{Ci}}{d\tau} = -F_{ri}, \quad F_{ri} = k C_{Ci} C_{O_2i}, \quad C_{O_2i} = \frac{C_{O_2(i-1)} F_{g(i-1)} - 0,75 F_{ri}}{F_{gi}},$$

$$F_{gi} = F_{g(i-1)} + 0,25 F_{ri}, \quad i = \overline{1, n}, \quad C_{Ci}(0) = C_{Ci},$$

где $C_{Ci}(\tau)$ – мольная объемная концентрация углерода в i -й ячейке;
 τ – время; k – эквивалентная константа реакции горения углерода;
 $C_{O_2i}(\tau)$ – мольная концентрация кислорода в i -й ячейке; C_{Ci} – начальная концентрация углерода; C_{O_20} – мольная концентрация кислорода в воздухе дутья; $F_{g(i-1)}(\tau)$ – поток газа из $(i-1)$ -й ячейки в i -ю ячейку; $F_{gi}(\tau)$ – поток газа из i -й ячейки в $(i+1)$ -ю ячейку; F_{g0} – поток воздуха исходного дутья;

n – число ячеек.

Выполнена параметрическая идентификация математической модели по результатам лабораторных опытов обжига угля одной из обогатительных фабрик. Модельные кинетические кривые соответствовали результатам лабораторных опытов. Выполнено исследование процесса на его математической модели.

Полученные результаты могут быть использованы для проектирования промышленных установок по обжигу данного угля. Принятый подход к построению модели может найти применение при построении математических моделей физико-химических превращений в реакторах с сыпучими веществами, продуваемыми газом, например, в шахтных печах.

Управление химическим процессом посредством его обратной математической модели

Шадрин Г.К., Шадрин М.Г.

Восточный научно-исследовательский институт цветных металлов,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Предлагается решение задачи изменения желаемым образом динамики протекания управляемого устойчивого химического процесса (ХП). Применение данного подхода возможно и для неустойчивых ХП, но этот вопрос находится в состоянии проработки. Решение задачи основано на компенсации динамики ХП с помощью его обратной математической модели (ОМ), подключенной к управляющим входам химического процесса. Последовательно с обратной моделью включается эталонная динамическая система такая, что объединение: обратная модель – эталонная система (ЭС) физически реализуемо. Идейные основы предлагаемого подхода представлены в [1].

Предположим, что ХП в данном реакторе описывается системой

$$\dot{x}_0 = \beta(x_0, u, t), \quad y_0 = \alpha(x_0, t),$$

где $x_0 \in X_0 \subset \mathbb{R}^n$ – вектор состояния ХП, $u \in U \subset \mathbb{R}^m$ – вектор управления ХП, $y_0 \in Y_0 \subset \mathbb{R}^m$ – вектор наблюдаемых выходных переменных ХП, t – время, $\beta(\cdot) \in \mathbb{R}^n$, $\alpha(\cdot) \in \mathbb{R}^m$ – заданные векторные функции, определяющие химические и физические превращения веществ. Тогда неизвестные функции ОМ $\varphi(\cdot) \in \mathbb{R}^n$, $\gamma(\cdot) \in \mathbb{R}^m$ определяются решением системы алгебраических функциональных уравнений $\dot{x} = \beta(\varphi(\dot{x}, y_\phi, t), \gamma(\dot{x}, y_\phi, t), t)$, $y_\phi = \alpha(\varphi(\dot{x}, y_\phi, t), t)$, где $x \in X \subset \mathbb{R}^n$ – вектор состояния ОМ, $y_\phi \in Y_\phi \subset \mathbb{R}^m$ – вектор входа ОМ. Необходимые условия для функций $\lambda(\cdot) \in \mathbb{R}^n$, $\mu(\cdot) \in \mathbb{R}^m$ ЭС записываются в виде $x_\phi = \varphi(\lambda(x_\phi, y, t), \mu(x_\phi, t), t)$, где y – вектор заданных значений для y_0 . ЭС имеет свободные параметры, изменяя которые можно задавать нужную динамику химического процесса.

Алгоритм управления химическим процессом, реализуемый на цифровом управляющем устройстве, представлен уравнениями

$$\dot{x}_\phi = \lambda(x_\phi, y, t), \quad y_\phi = \mu(x_\phi, t), \quad u = \gamma(\lambda(x_\phi, y, t), \mu(x_\phi, t), t).$$

В частном случае линейной модели ХП задача решается проще, путем выполнения алгебраических операций над матрицами [1].

В докладе приводится простейший пример управления химическим процессом в реакторе идеального смешения.

[1] Шадрин Г.К. Физический подход к построению систем управления на основе компенсации динамики объекта и возмущений // Автоматика и Телемеханика. 2016. № 7. С. 33 – 46.

Фемтосекундная динамика переноса электрона в реакционном центре комплекса ядра фотосистемы 2 при низких температурах

Шелаев И.В.¹, Гостев Ф.Е.¹, Забелин А.А.², Христин А.М.², Шувалов В.А.^{1,2},
Надточенко В.А.¹

¹ИХФ РАН, Москва

²ИФПБ РАН, Пущино

В последние годы активным образом изучается механизм работы фотосинтетического комплекса фотосистемы 2 (ФС2). Особый интерес представляет процессы разделения зарядов и переноса электрона в реакционном центре ФС2, так как они происходят на фемто- и пикосекундном масштабе времен.

Исследования фемтосекундной динамики первичных процессов разделения и переноса заряда в ФС2шпината были проведены методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии «возбуждение-зондирование». Возбуждение ФС2при низких температурах осуществлялось импульсом длительностью 20 фс, несущей длиной волны 710 нм и энергией 200 нДж.

Для того, чтобы выявить спектральные и кинетические изменения комплексов ядра ФС2, вызванные изменением температуры, фемтосекундные данные во всем исследуемом спектральном (410-1000 нм) и временном (0-500 пс) диапазонах были проанализированы при помощи глобального анализа. Было выявлено три кинетических компонента: ~8-17, ~105-180 и долгоживущий компонент.

Ранее нами было предположено, что возбуждение комплексов ядра ФС2 20-фс импульсами и максимумом при 710 нм при температуре 280К приводит к возбуждению, главным образом, пигментов, входящих в состав реакционного центра [1].

Первая кинетическая компонента соответствует переносу электрона с ChlD1 на молекулу PheoD1 с образованием состояния $P680^+PheoD1^-$ и демонстрирует интенсивный отрицательный сигнал при 687 нм, простирающийся до 700 нм.

Спектр второй временной компоненты 110-180 пс включает релаксирующие положительные полосы анион-радикала $PheoD1^-$ при 460 и 650 нм и соответствует реакции переноса электрона с $PheoD1^-$ на первичный хинонный акцептор Q_A . Нерелаксирующий компонент при 77К демонстрирует сигналы, характерные для состояния $P680^+Q_A^-$. В области Q_x перехода феофитинов появляется отрицательная полоса при 547 нм, которая, по-видимому, является частью электрохромного сдвига полосы $PheoD1^-$ в поле заряда Q_A^- .

Таким образом, впервые была исследована низкотемпературная зависимость кинетических характеристик первичных процессов переноса электрона в комплексах ядра ФС2. Показано, что времена жизни образования и распада ион-радикальной пары $P680^+PheoD1^-$ уменьшаются при повышении температуры от 77 до 230 К (рис. 1).

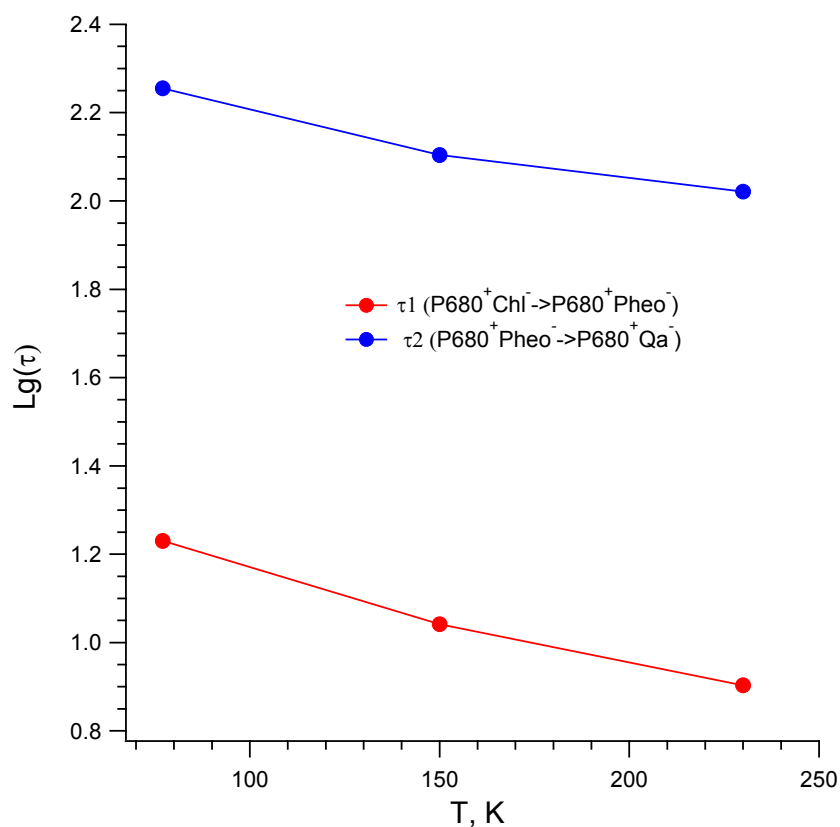


Рис. 1. Температурная зависимость характерных времен переноса электрона с ChlD1 на PheoD1 (красная) и с PheoD1 на QA (синяя).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №17-04-01717 и №17-00-00209, а так же РНФ №14-14-00789.

[1] I.V. Shelaev, F.E. Gostev, M.I. Vishnev, A.Ya. Shkuropatov, V.V. Ptushenko, M.D. Mamedov, O.M. Sarkisov, V.A. Nadochenko, A.Yu. Semenov, V.A. Shuvalov. // *P680 (PD1PD2) and CHLD1 as alternative electron donors in photosystem II core complexes and isolated reaction centers*. J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 2011, 104, 1, pp 44-50.

Фемтосекундная pump-probe спектроскопия элементарного акта фотохимических превращений в Na⁺ родопсинах

Айбуш А.В.¹, Шелаев И.В.¹, Гостев Ф.Е, Богачев А.В.², Мамедов М.Д.²,
Надточенко В.А.¹

1. Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН г. Москва, ул. Косыгина, д.4

2. Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ г. Москва, ул. Ленинские Горы, 1с40

В настоящий момент у живых организмов известны два принципиально разных способа запастись энергией квантов света в виде химической энергии: различные типы хлорофилл-содержащих реакционных центров и разные ретиналь-содержащие белки. Недавно было установлено, что один из протеородопсинов морской флавобактерии *Krokinobacter eikastus* способен к светозависимому переносу ионов Na⁺ (sodium ion pump rhodopsins, далее NaR) из цитоплазмы во внешнюю среду. Была определена трехмерная атомная структура NaR в основном состоянии, найдено структурное сходство бактериородопсина и NaR, в связи с чем проводят параллели между ними. Перенос протона играет ключевую роль в фотоцикле NaR, поскольку позволяет уменьшить электростатическое отталкивание между хромофором и транспортируемым ионом. Исследование Na⁺-помпирующих протеородопсинов важно не только для детализации натриевого цикла, но также способно привести и к существенному прогрессу в понимании механизма функционирования ретиналь-содержащих энерго-преобразующих ферментов, что является актуальным с связи с разнообразными приложениями оптогенетики. Исследование первичных фотопроцессов NaR было проведено к настоящему времени лишь в нескольких работах.

В данной работе для NaR, полученного из клеток *Escherichia coli* по специально разработанной методике, с помощью фемтосекундной абсорбционной pump-probe спектроскопии с длительностью импульса 25 фс и длиной волны накачки 540 нм найдены характерные константы времен скорости цепочки фотопревращений, проведено изучение влияния уровня энергии импульса накачки. Было найдено, что изменения анизотропии сигнала происходят только при коротких задержках, в области близкой к области перекрывания импульсов накачки и пробного импульса. Вне области когерентного артефакта изменения анизотропии не происходят по крайней мере до момента времени 2.3 пс. На временах задержек от ~50 фс до сотен фемтосекунд наблюдалось смещение полосы 460 нм (I_{460}) от 475 до 455 нм (~110 мЭв).

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01243 А.

Окисление монооксида углерода на Со-Се-модифицированных цеолитах

Шилина М.И.¹, Бойченко А.Н.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,

2. ИХФ имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Повышение эффективности катализаторов окисления СО является одной из центральных задач гетерогенного катализа. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в первую очередь, кобальта, по своей эффективности в окислении лишь немного уступают благородным металлам, однако стабильность их работы недостаточна, особенно в присутствии примесей воды. Особый интерес представляют модифицированные солями переходных металлов цеолиты, в которых возможна стабилизация ионов металлов в нетипичных для них степенях окисления и образование катионных оксокомплексов.

Задачей работы являлось: получение высокоэффективных биметаллических катализаторов окисления монооксида углерода на основе Со-Се модифицированного цеолита ZSM-5. Методом пропитки по влагоемкости цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ и 55) водными растворами солей нитрата церия и ацетата кобальта различной концентрации была получена серия катализаторов с содержанием кобальта и церия 0,5-9 % масс. и 0,5-5,5% масс. соответственно. Активные центры катализаторов изучались методами ИК спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения, РФЭС. Каталитическую активность образцов тестировали в реакции окисления монооксида углерода в проточном режиме в смеси 1%СО+1%О₂+98%Не при температурах 50-250°С.

Для монометаллических Со-ZSM-5 систем установлено, что каталитическая активность в окислении СО увеличивается с ростом соотношения Со:Аl. По спектральным данным кобальт в цеолите может присутствовать в трёх разных формах: в виде изолированных ионов Со²⁺, оксидоподобных комплексов $[\text{Co}_x\text{O}_y]^{n+}$ и в виде оксидных частиц (СоО, Со₃О₄). Их соотношение на поверхности зависит от способа введения металла в цеолит и мольного отношения Со/Аl.

В биметаллических Со-Се-ZSM-5 наблюдается синергизм действия двух металлов, порядок введения и соотношение которых в образцах оказывают существенное влияние на активность системы. Согласно методам РФЭС, ПЭМ, СЭМ, УФ-вид. ДО и ИК-спектроскопии на поверхности биметаллических катализаторов Со-Се-ZSM-5 формируются структуры, в которых происходит взаимодействие между Со и Се с образованием активных атомов кислорода.

Химические и биологические методы экспрессной интегральной оценки состояния поверхностных водных объектов суши, подвергающихся многофакторным антропогенным воздействиям

Штамм Е.В.¹, Скурлатов Ю.И.², Швыдкий В.О.¹

ИБХФ РАН, г. Москва

ИХФ РАН, г. Москва

В действующих системах контроля состояния загрязнения окружающей среды, как правило, ограничиваются измерением содержания отдельных загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферном воздухе, почве, воде, элементах пищевой цепочки человека, животных и сравнением полученных значений с нормативными требованиями – предельно допустимыми концентрациями (ПДК). В то же время адекватная оценка воздействия человека на природную среду может быть получена лишь с учетом влияния всей совокупности контролируемых и неконтролируемых токсических веществ, поступающих в окружающую среду, зачастую, в малых, а иногда и в сверхмалых концентрациях. При этом многие из ЗВ способны трансформироваться в окружающей среде в производные, гораздо более опасные для живых организмов, чем исходные вещества.

Из интегральных методов оценки состояния окружающей среды наиболее информативны методы биоиндикации и биотестирования. В работе проведен сравнительный анализ биологических методов контроля токсических свойств воды с применением тест-организмов различного трофического уровня и модельных тест-систем. В основу рассмотрения положены временной масштаб отклика на токсическое воздействие, возможность идентификации источников химического загрязнения, количественная оценка эффектов токсичности, чувствительность. Подробно охарактеризован, как наиболее информативный, метод биотестирования генотоксических свойств нативных (без предварительной обработки) образцов природных и сточных вод с применением перевиваемых клеточных культур млекопитающих – по изменению числа хромосомных aberrаций. Чувствительность метода позволяет регистрировать генотоксические эффекты гидрофобных токсикантов в концентрации менее 1 мкг/дм³. Анализ экотоксикологических ситуаций в поверхностных водных объектах свидетельствует о том, что ключевую роль в формировании токсических свойств воды могут играть водорастворимые соединения, не контролируемые в рамках гидрохимического мониторинга. Наряду с биологическими методами токсикологического контроля, в работе предложены химические индикаторы состояния природной водной среды на основе анализа кинетики внутриводоемных химико-биологических процессов.

Рассмотрены примеры возникновения токсических ситуаций в природных водах при формальном соблюдении нормируемых показателей.

Влияние метода синтеза на активность Au-катализаторов конверсии этанола в бутанол-1

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Цодиков М.В.², Чистяков А.В.², Жарова П.А.²,
Сивенкова Е.В.¹

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Методами ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получены образцы Au/Al₂O₃ и Au/TiO₂, содержащие 0.5 вес.% Au. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА и РФЭС. Особенности каталитического действия образцов изучены в конверсии этанола в бутанол-1 при 275 °С. Основные результаты приведены в Таблице.

Таблица. Структура и свойства Au/носитель. $D(\text{Au})$ – размер частиц, α – конверсия этанола, S – селективность по бутанолу-1, η – выход бутанола-1

Образец	Метод синтеза	D(Au)	Состав золота	α	S	η
		нм		%	%	%
Au/Al ₂ O ₃	ИО	3	Au ⁰	19.1	26.5	5.1
Au/Al ₂ O ₃	ПР	10	Au ⁰	12.0	10.7	1.3
Au/TiO ₂	ИО	8	Au ⁰	17.9	32.9	5.9
Au/TiO ₂	ПР	120	Au ⁰	1.6	0.1	<0.1

Из Таблицы видно, что размер частиц золота в сформированном ИО образце Au/Al₂O₃ меньше, чем размер частиц в полученном ПР образце Au/Al₂O₃. Аналогичная зависимость наблюдается и для образцов Au/TiO₂. Наблюдаемые различия в размере частиц обусловлены адсорбционными явлениями. При нанесении металла в ПР предшественник золота занимает объем пор носителя, а в ИО адсорбируется на поверхности пор носителя. В ходе дальнейшего термолиза в 1-м случае формируются крупные частицы золота, а во 2-м случае более мелкие частицы.

Из Таблицы видно, что на образцах одного и того же химического состава наблюдается размерный эффект – резкий рост выхода бутанола-1 с уменьшением размера частиц золота. Рост выхода бутанола-1 может быть связан с ростом удельной поверхности ред-окс компоненты катализатора (частицы Au) при переходе от крупных частиц к мелким. Вторая причина роста выхода бутанола-1 на малых кластерах золота может быть связана с ростом доли высокоактивных в катализе атомов золота в вершинах и ребрах частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073).

XAFS- исследование микроструктуры high-k диэлектрических элементов для мемристорных структур

*С.Б. Эренбург^{1,2}, С.В. Трубина¹, Д.Р. Исламов³, В.А. Гриценко³,
К.О. Квашина^{4,5}*

1 ИНХ СО РАН, Новосибирск

2 ИЯФ СО РАН, Новосибирск

3 ИФП СО РАН, Новосибирск

4 ESRF, Grenoble, France

5 HZDR, Institute of Resource Ecology, Dresden, Germany

Нейронные и нейроморфные сети, имитирующие функции мозга, используются в различных областях науки и техники. Для создания более эффективных нейронных сетей требуется расширить элементную базу новыми приборами с эффектом памяти. Именно таким свойством обладает мемристор – пассивное устройство, сопротивление которого может быть изменено при пропускании через него определённого импульса электрического тока. Мемристор представляет собой структуру металл-диэлектрик-металл с high-k диэлектриком.

В настоящей работе с использованием методов XAFS спектроскопии изучены микроструктурные свойства ряда возможных high-k диэлектрических элементов для мемристорных структур. Это оксиды HfO_x , ZrO_x , TaO_x с различными значениями “x”.

Установлено, что исследованные нами образцы ZrO_x и HfO_x представляет собой смесь фаз оксидов ZrO_2 и HfO_2 и металлических циркония и гафния, соответственно, при этом микроструктурные характеристики для кластеров обеих фаз в образце весьма близки к характеристикам чистых фаз. По результатам нашего эксперимента для исследуемых образцов не обнаружено заметного уменьшения координационных чисел для атомов циркония и гафния по сравнению с координационными числами массивных фаз, что позволяет утверждать, что размеры однофазных кластеров превышают размер ~10 нм.

В спектрах XANES для образцов нестехиометрических оксидов TaO_x наблюдается длинноволновый сдвиг TaL_3 края поглощения относительно реперного оксида, т.е. уменьшение положительного заряда на атомах Ta. По данным EXAFS для исследуемых образцов TaO_x наблюдается заметное увеличение разупорядоченности структуры по сравнению с реперным оксидом. Наблюдаемые изменения межатомных расстояний и координационных чисел, а также увеличение разупорядоченности аморфных пленок с изменением параметра x (его уменьшением), по-видимому, обусловлено с присутствием в образцах нескольких оксидов различной стехиометрии (в отсутствие металлической фазы) и находится в соответствии с известными литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-19-00002