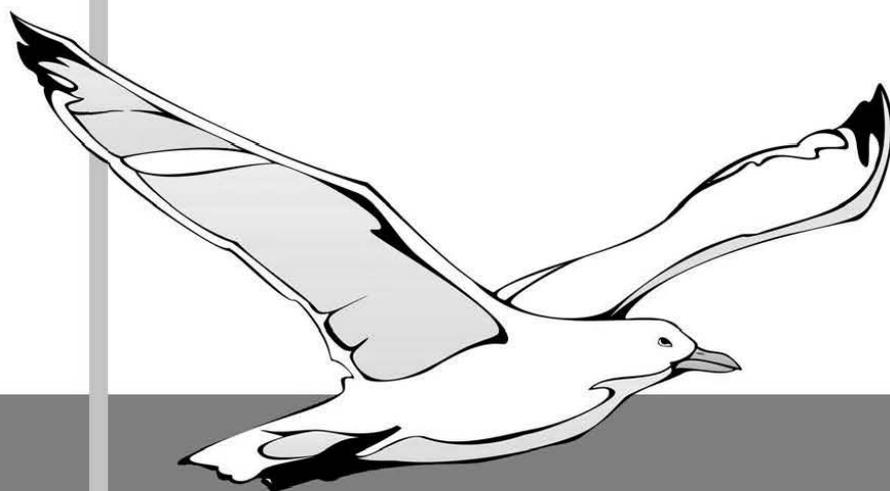


ТУАПСЕ 2024

Современная химическая физика

XXXVI Симпозиум



сборник
тезисов

16 - 26 сентября 2024 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

ISBN 978-5-6052563-1-1

Современная химическая физика
XXXVI Симпозиум

Сборник тезисов

ISBN 978-5-6052563-1-1

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXVI СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

Мы собираемся на Симпозиуме в тридцать шестой раз для того, чтобы обменяться научными новостями, узнать о достижениях коллег, завязать новые контакты. Под эгидой Симпозиума из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по химической физике и из смежных областей. Отраднo, 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. Как и в предыдущем году, сборнику трудов Симпозиума присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

Спасибо всем, кто принял участие в работе XXXVI Симпозиума «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

*Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр проблем химической

физики и медицинской химии Российской академии наук

Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова

При поддержке



**ФОНД
РАЗВИТИЕ
ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ**

ОРГКОМИТЕТ

Председатель оргкомитета

д.ф.-м.н. Гришин М.В.

Председатель программного комитета

проф. Трахтенберг Л.И.

Зам. председателя программного комитета

чл.-корр. Озерин А.Н.

Члены программного комитета

акад. Алдошин С.М.

акад. Алфимов М.В.

чл.-корр. Алымов М.И.

акад. Анаников В.П.

акад. Берлин А.А.

акад. Бухтияров В.И.

акад. Бучаченко А.Л.

акад. НАН Беларуси Кулак А.И.

акад. Музафаров А.М.

акад. Пармон В.Н.

Члены организационного комитета

проф. Игнатов С.К.

проф. Корчак В.Н.

д.ф.-м.н. Медведев С.П.

проф. Мельников М.Я.

проф. Надточенко В.А.

проф. Петрановский В.П.

проф. Плахутин Б.Н.

проф. Товбин Ю.К.

проф. Флид В.Р.

проф. Цодиков М.В.

проф. Шмидт А.Ф.

Рабочая группа

к.ф.-м.н. Гатин А.К. (ученый секретарь)

к.ф.-м.н. Озерин С.А. (ученый секретарь)

к.ф.-м.н. Демина В.А.

к.х.н. Каюмов Р.Р.

к.ф.-м.н. Сарвадий С.Ю.

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

16 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Заезд участников. Регистрация.

17 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Структурные, проводящие и сенсорные свойства смешанных оксидов на основе In_2O_3 "

11.10 **Шмидт Александр Федорович** "Применение методов машинного обучения с учетом кинетических данных"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

15.00 **Кольтовер Виталий Кимович** "Ядерный спиновый катализ: от магнитно-спиновых эффектов в химии и молекулярной физике к магнитно-изотопным эффектам в живой природе"

15.40 **Маракушев Сергей Алексеевич** "Углеводородный фундамент пребиотических автокаталитических сетей фиксации CO_2 на древней Земле"

15.55 **Соколова Екатерина Михайловна** "Индукцированный оксидативный гемолиз эритроцитов как модель для оценки антиоксидантной активности фармацевтических субстанций"

16.10 **Душенко Маргарита Вячеславовна** "Радиозащитные свойства 5-аминоимидазол-4-карбоксамид-рибозы"

16.25 Перерыв

16.35 **Федоров Иван Игоревич** "Ультрабыстрая протеомика для нахождения мишеней лекарственных препаратов"

16.50 **Копейкина Анна Сергеевна** "Пост-трансляционное дезамидирование и метилирование белков при болезни Альцгеймера"

17.05 **Васянкин Александр Васильевич** "Зависимость свойств внешней мембраны *Mycobacterium tuberculosis* от состава, температуры и конформационной упаковки. Молекулярно-динамическое исследование"

17.20 **Белецкая Полина Дмитриевна** "Роль состава фосфолипидов в формировании последствий воздействия ионов меди (II) на биологические объекты "

18 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

Биохимическая физика, нанобиология, биофотоника

Ведущий: к.ф.-м.н. Гатин А.К.

9.00 **Рошаль Сергей Бернардович** "Квазикристаллические мотивы в белковых оболочках"

9.40 **Коневцова Ольга Викторовна** "Белковые оболочки как плотные упаковки анизотропных структурных единиц"

9.55 **Голушко Иван Юрьевич** "Устройство и принцип работы уникальных белковых сверхструктур, образуемых циповирусами"

10.10 **Монтрель Наталья Владимировна** "Изучение работы одно- и биферментных сенсоров, созданных на основе полиэлектролитных микрокапсул, содержащих ферменты уреазы и пероксидазы хрена"

10.25 Перерыв

10.35 **Приходченко Татьяна Романовна** "Получение и антиоксидантная активность нового производного пиридоксина"

10.50 **Зюбин Андрей Юрьевич** "Спектроскопия комбинационного рассеяния света в определении воздействия антитромбоцитарных препаратов на рецепторы-мишени тромбоцита"

11.05 **Демишкевич Елизавета Александровна** "Супертушение ароматических аминокислот в присутствии наночастиц родия"

11.20 **Иноземцева Ольга Александровна** "Получение силикатных микрочастиц с ГКР активированными золотыми нанозвездами"

11.35 **Синдеева Ольга Александровна** "Изучение процесса васкуляризации ренальной карциномы для прогнозирования оптимального времени начала терапии с использованием микрокапсулированных лекарственных форм и макрофагов"

11.50 **Машукова Анна Владимировна** "Участие ионов железа в окислительных процессах в биологических системах разной сложности"

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия

Ведущий: к.ф.-м.н. Сарвадий С.Ю.

16.00 **Будыка Михаил Федорович** "Многоцветные флуоресцентные фотопереключаемые системы на основе фотохромов"

16.20 **Кузьмин Владимир Александрович** "Оптическое детектирование поглощенной дозы с помощью органических красителей"

16.40 **Иванов Анатолий Иванович** "Возбужденные донорно-акцепторные агрегаты как реализация электрического спина 1/2"

16.55 **Козырева Жанна Валерьевна** "Флуоресцентные конвертируемые микрокапсулы как инструмент для изучения процесса миграции мезенхимальных стромальных клеток мыши в глиобластому"

17.10 Перерыв

17.20 **Поздняков Иван Павлович** "Активация персульфата фотопродуктами УФ-деградации: подход к полной минерализации стойких гербицидов"

17.35 **Семионова Вероника Владимировна** "Фотохимия противоракового комплекса *cis*-[Rh₂(μ-O₂CCH₃)₂(bpy)(dppz)]²⁺"

17.50 **Новиков Михаил Владимирович** "Квантовохимическое и экспериментальное изучение механизма УФ фотолиза органического загрязнителя метронидазола"

18.05 **Роговешко Владислав Маратович** "Фотогенерация синглетного кислорода при УФ-возбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов изопрена с кислородом C₃H₈-O₂ в молекулярном пучке"

19 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 1 (Биохимическая физика, нанобиология, биофотоника, фотохимия и радиационная химия, горение и взрыв, квантовая химия)

1. **Горячев Николай Сергеевич** "Действие нитрозильных комплексов железа с ароматическими тиоловыми лигандами на активность фосфодиэстеразы и Ca²⁺-АТФазы"

2. **Естифеева Татьяна Михайловна** "Создание ультразвуковых микропузырьков альбумин/поли(винилпирролидон-акриловая кислота) путем модификации структуры сополимера"

3. **Канарская Мария Антоновна** "Исследование устойчивости самоограниченных комплексов РНК к действию искусственных рибонуклеаз"

4. **Приходченко Татьяна Романовна** "Синтез и биологическая активность нитроксисукцината 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридиния"
5. **Смолин Андрей Геннадьевич** "Анализ времен затухания флуоресценции в конформерах NMNH(2-) в растворах на основе ab initio расчетов"
6. **Смолин Андрей Геннадьевич** "Конформационный анализ рибофлавина в растворах с учетом взаимодействия изоаллоксазина и рибитильной группы и определение влияния этого взаимодействия на параметры флуоресценции"
7. **Ли Виталий Моисеевич** "Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе 8-окси-2-[2-(антрацен-9-ил)этенил]хинолина"
8. **Ли Виталий Моисеевич** "Влияние протонирования на спектральные и фотохимические свойства бифотохромной диады, содержащей фрагменты стирилбензохинолина и салициловой кислоты, и соответствующего дибензохинолилциклобутана"
9. **Максимов Александр Дмитриевич** "Определение влияния концентрации носителей заряда на спектры комбинационного рассеяния в арсениде галлия"
10. **Сипливый Николай Борисович** "Влияние нарушения симметрии на дипольный момент перехода в возбужденных октупольных молекулах"
11. **Таможникова Вероника Сергеевна** "Фотохимическое образование протонированной формы азагелицена фуорохинолинового ряда в хлорсодержащих растворителях"
12. **Тухбатуллин Адис Анисович** "Применение сонотриболоминесценции для определения ароматических соединений в нефтепродуктах"
13. **Феськов Сергей Владимирович** "Резонансные эффекты в процессах нарушения симметрии возбужденного состояния молекулярных диад"
14. **Зюзин Игорь Николаевич** "Некоторые бис- и трис-нитрофуроксаны как наполнители смесевых твердых топлив, влияние фуороксановой изомерии на энергетические характеристики"
15. **Зюзин Игорь Николаевич** "Квантово-химическое изучение механизмов термического разложения бис(метокси-NNO-азокси)метана и 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)этана"
16. **Калинин Александр Петрович** "Оптико-электронный комплекс дистанционного изучения процессов горения и взрыва"
17. **Родионов Игорь Дмитриевич** "Каталитическое воспламенения смесей дейтерий-монооксид углерода над поверхностью металлического родия при давлениях 1-2 атм"
18. **Родионов Алексей Игоревич** "Установка для синхронизированной регистрации рентгеновского излучения и вторичного флуоресцентного излучения в монофотонном режиме при облучении образца рентгеновским излучением"
19. **Цветков Максим Вадимович** "Термогравиметрический анализ разложения водоросли *Saccharina japonica*"
20. **Цветкова Юлия Юрьевна** "Термодинамический анализ конверсии смеси кислых газов и природного газа с получением синтез-газа"
21. **Адамсон Сергей Олегович** "Применение численного обращения преобразования Лапласа для расчета плотности состояний"

22. **Алёшин Данил Алексеевич** "Энергии связи экситона в производных дифенила с ферроценильными и фторсодержащими гермилльными заместителями: теоретическое исследование "
23. **Амосова Елена Сергеевна** "Потенциальные возможности полинитропроизводных ряда трис(пирроло) и трис(диазоло)бензолов и 1,3,5-азинов в качестве пластификаторов связующего модельных смесевых твердых топлив (СТТ)"
24. **Бурова Софья Алексеевна** "Структура, энергии и электронные параметры субнаноразмерных кластеров бериллия. Глобальная оптимизация методом DFT"
25. **Каратышова Татьяна Яковлевна** "Исследование молекулярных моделей производного порфирина и его димеров DFT методами"
26. **Шамсиев Равшан Сабитович** "Квантово-химическое моделирование механизма образования тримеров 1,3-циклопентадиена"
27. **Веденкин Александр Сергеевич** "Оценка каталитической активности ДНК-полимеразы β в присутствии одноцепочечных полидезоксирибонуклеотидов"

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

16.00 **Зайченко Андрей Юрьевич** "Технология газификации твердых топлив в сверхадиабатическом режиме: перспективы применения"

16.15 **Куликов Илья Владимирович** "Методики определения огнестойкости полимерных материалов на основе синтетических смол армированных стекловолокном с добавлением фосфорсодержащих и углеродсодержащих антипиренов"

16.30 **Михалкин Виктор Николаевич** "Горение ацетона в пучке цилиндрических сосудов"

16.45 **Соснин Егор Александрович** "Исследование влияния фосфорсодержащего бензоксазина на основе карданола на огнестойкость армированной стекловолокном эпоксидной смолы"

17.00 **Кислов Владимир Михайлович** "Исследование динамики поглощения серы мрамором в процессе горения сернистого угля при их послойной загрузке"

17.15 **Кислов Владимир Михайлович** "Поглощение серы при фильтрационном горении сернистых твердых топлив с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов"

17.30 Перерыв

17.35 **Ахуньянов Артур Ринатович** "Бескислородный риформинг метана в синтез-газ в присутствии добавок H_2 , H_2O , CO , CO_2 с учетом образования твердых частиц сажи"

17.50 **Горшков Владимир Алексеевич** "Высокотемпературный синтез МАХ-фаз $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ и исследование механизма их взаимодействия с расплавами системы медь-алюминий"

18.05 **Цветков Максим Вадимович** "Газификация жидких и пылевидных топлив с получением синтез-газа в фильтрационном режиме с подвижным слоем теплоносителя"

18.20 **Цветкова Юлия Юрьевна** "Характеристика биоуглей, полученных при пиролизе водоросли *Saccharina japonica*"

18.35 **Медведев Сергей Павлович** "Анализ структуры турбулентного пламени на основе оптических методов исследования"

20 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

9.00 **Игнатов Станислав Константинович** "Времена жизни изомеров и ADMP-динамика субнаноразмерных кластеров магния"

9.40 **Руденко Екатерина Игоревна** "Квантово-химическое моделирование адсорбции H и O на наночастицах Au, Cu, Ni, Pt и Pd, нанесенных на подложку графита"

9.55 **Перевалов Тимофей Викторович** "Возможная природа дефектов HfO_2 , ответственных за резистивное переключение: *ab initio* моделирование"

10.10 Перерыв

10.20 **Орел Владимир Борисович** "Квантовохимические исследования катализируемых супероснованиями реакций ацетиленов с иминами"

10.35 **Лаврик Николай Львович** "Особенности изменения величин зарядов на атомах H и N связи N-H молекулы карбазола в неполярных растворителях по данным ИК спектроскопии и ДФТ расчётов"

10.50 **Тепляшин Никита Владимирович** "Квантовохимическая оценка термодинамических параметров реакции этинилирования ацетона фенилацетиленом в системе t-Bu-P4/DMSO"

11.05 **Бобков Александр Сергеевич** "Квантовохимическое моделирование механизма сборки 4,5-диметил-2-фенилоксазола из бензамида и ацетилена в среде KOH/MeOH/DMSO"

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Игнатов С.К.

16.00 **Плахутин Борис Николаевич** "Теорема Купманса и правила отбора в ионизационных спектрах орбитально-вырожденных систем"

16.40 **Семенов Валентин Александрович** "Разработка новых эффективных базисных наборов для процедуры оптимизации геометрических параметров молекул"

16.55 **Туровцев Владимир Владимирович** "Поиск конформационного пространства соединений"

17.10 **Яншин Алексей Олегович** "Расчет кинетического изотопного эффекта при диссоциации димеров полиглицина как модельной системы для денатурации белков"

17.25 **Григорьев Дмитрий Андреевич** "Стереохимическое исследование бисиндольных алкалоидов коринант-триптаминового ряда методами квантовой химии"

21 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, химическая физика поверхности)

1. **Ананьева Оксана Альбертовна** "Исследование процесса жидкофазной сорбции синтетических красителей на композите "биоуголь/графен""

2. **Андреев Сергей Михайлович** "Синтез аддуктов фуллерена C₆₀ с аминокислотами и галловой кислотой"

3. **Бегларян Айк Александрович** "Эффективный способ получения силикатов бария, допированных европием (III)"

4. **Водяшкин Андрей Алексеевич** "Изучение физических, химических и биологических свойств наночастиц диоксида титана полученных с использованием экстракта шиповника"

5. **Гак Владимир Юрьевич** "Замедленная собственная флюоресценция коллоидных квантовых точек фосфида индия: влияние допирования ионами Mn²⁺"

6. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Эволюция магнитной структуры аморфного ферромагнитного микропровода на основе кобальта"

7. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Факторы, влияющие на формирование структуры CdS в пленках полимерных нанокомпозитов поли-п-ксилилен - сульфид кадмия "

8. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Исследование электрофизических и структурных свойств тонкопленочных нанокомпозитов поли-п-ксилилен - сульфид кадмия "
9. **Игнатьева Полина Константиновна** "Морфология и адсорбционные свойства нанесенных наночастиц палладия"
10. **Тастайбек Динара Темирхановна** "Влияние деформации сжатия кристаллической решетки наночастиц никеля на скорость лимитирующую стадию окисления"
11. **Озерин Сергей Александрович** "Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность кремния"
12. **Ивичева Светлана Николаевна** "Структурные особенности трехмерных опалоподобных структур по данным ИК-спектроскопии"
13. **Ивичева Светлана Николаевна** "Трехмерные опалоподобные нанокомпозиты на основе аморфного кремнезема"
14. **Каратышова Татьяна Яковлевна** "Исследование влияния состава растворителя на формирование плавающих слоев и получение тонких пленок на основе ПАНИ"
15. **Каратышова Татьяна Яковлевна** "Свойства ленгмюровских монослоев на основе углеродных нанотрубок в качестве проводящих слоев солнечных элементов"
16. **Кузнецова Татьяна Сергеевна** "Физико-химические свойства комплексных лиофилизированных углеродных материалов, модифицированных оксидом графена"
17. **Лаврик Николай Львович** "Влияние природы пассивного электрода на величину покрытия в микроплазменном электрохимическом процессе "
18. **Майорова Оксана Александровна** "Адресная терапия заболеваний мочевыделительной системы с использованием эмульсионных микрогелей, стабилизированных сывороточным белком"
19. **Прокофьев Сергей Ильич** "О связи последовательности диффузионных механизмов, контролирующей подвижность нановключений жидкого Pb в кристаллической Al матрице, с температурой"
20. **Пуха Владимир Егорович** "Влияние облучения ионами азота на структуру и электрохимические свойства нанокомпозитов, осажденных из ускоренных ионов C60"
21. **Смирнов Марк Леонидович** "Применение диффузионно-упорядоченной ЯМР-спектроскопии для оценки динамических параметров молекулы L-тирозина"
22. **Тимиргалиев Алексей Николаевич** ""Зеленый" синтез биоуглей из возобновляемого растительного сырья для комплексной очистки загрязнённых гидросистем"
23. **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Адиабатический дискретный рэтчет-эффект ротора в N-ямном потенциале заторможенного вращения"
24. **Уваров Валерий Иванович** "О влиянии структурно-размерных параметров заполнителей $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ на характеристики пористых керамических материалов на их основе"

25. **Дворецкая Елизавета Витальевна** "Доменная структура микрополосок PrDyFeCoB"
26. **Кольцов Елизар Николаевич** "Исследование кристаллической структуры и времён жизни фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди $Cu_{2-x}MgSnSe_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$)"
27. **Кулеметьев Иван Денисович** "Синтез и исследование свойств пленок на основе халькопиритов $CuGaSe_2$ - $AgGaSe_2$ для систем фотоэлектрохимического разложения воды"
28. **Панкина Галина Викторовна** "Адсорбционные и магнитные свойства Fe/MgAl₂O₄ катализатора гидрирования CO, промотированного самарием."
29. **Чикин Федор Константинович** "Синтез и исследование свойств монокристаллических монозерненных порошков BaZrS₃ - новых полупроводниковых соединений со структурой перовскита"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 **Гришин Максим Вячеславович** "Морфология и адсорбционные свойства нанесенных наночастиц металлов"

16.40 **Гатин Андрей Константинович** "Взаимодействие с подложкой и локальная неоднородность адсорбционных свойств единичных нанесенных наночастиц металлов"

16.55 **Чукланов Антон Петрович** "Применение методов сканирующей зондовой микроскопии для перемещения в нанометровых масштабах и изолирования апконверсионных наночастиц NaYF₄ и YVO₄ допированных Yb и Er"

17.10 **Абрамова Анна Михайловна** "Модификация поверхности наночастиц золота малыми молекулами"

17.25 Перерыв

17.30 **Возняковский Александр Петрович** "Малослойный графен: СВС синтез, вызовы, применение"

17.45 **Аствацатуров Дмитрий Александрович** "Подвижность жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита, по данным спектроскопии ЭПР"

18.00 **Буглак Андрей Андреевич** "Наноструктуры благородных металлов как сенсоры для детекции биомолекул"

18.15 **Дворецкая Елизавета Витальевна** "Гармоники магнитной восприимчивости моно-ионного комплекса Co(II) в парамагнитной области выше температуры Нееля"

18.30 **Кашин Сергей Николаевич** "Критическое магнитное поведение между ферромагнитным и геликоидальным спиновыми состояниями в пленках гольмия"

18.45 **Гусенков Денис Леонидович** "Случайные вариации стехиометрии кристаллов CrSBr, как причина изменений их магнитных и оптических свойств"

22 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Гатин А.К.

9.00 **Гуревич Сергей Александрович** "Физические и каталитические свойства аморфных металлических наночастиц"

9.40 **Сердобинцев Алексей Александрович** "Формирование наноструктурированных поликристаллических кремниевых покрытий на гибких полимерных подложках, полученных методом электроформования"

9.55 **Демина Полина Анатольевна** "Люминесцентные нановолокнистые композитные материалы на основе фторопласта и перовскитных наночастиц"

10.10 **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Влияние структурных особенностей покрытий на основе углеродных нанотрубок на их поглощающие и отражающие свойства"

10.25 **Новосадов Николай Иванович** "Анализ процесса глубокого окисления и последующего восстановления одностенных углеродных нанотрубок"

10.40 Перерыв

10.50 **Пуха Владимир Егорович** "Композитные функциональные слои для химических источников тока, сформированные аэрозольным осаждением в вакууме"

11.05 **Шмыглева Любовь Вячеславовна** "Твердые композитные электролиты на основе цезиевой соли фосфорновольфрамовой кислоты и каликсарена"

11.20 **Каюмов Руслан Рифатович** "Катион-проводящие Нафион-подобные полимерные электролиты для литиевых и натриевых источников тока"

11.35 **Лочина Анна Александровна** "Электрохимические характеристики композитных материалов положительного электрода на основе слоистого оксида марганца-кобальта для натрий-ионных аккумуляторов"

11.50 **Константинов Григорий Игоревич** "Переработка лигнин содержащего сырья в биоуголь и водород в процессе микроволнового пиролиза"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

16.00 **Товбин Юрий Константинович** "Молекулярное моделирование наносистем и второе начало термодинамики"

16.40 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Обращение движения пульсирующего квантового рэтчета с изменением температуры"

17.00 **Самсонов Владимир Михайлович** "Молекулярно-динамическое моделирование коалесценции и спекания в монометаллических и биметаллических наносистемах"

17.15 **Зайцева Елена Сергеевна** "Сравнение поверхностного натяжения металлов в жидком и твердом состоянии при наличии и отсутствии равновесия с газовой средой"

17.30 Перерыв

17.35 **Жужгов Алексей Викторович** "Особенности взаимодействия никеля и кобальта с продуктами центробежной термической активации гиббсита"

17.50 **Кичатов Борис Викторович** "Пассивная система охлаждения на основе термоосмоса при использовании в качестве охладителя магнитной наножидкости"

18.05 **Кузнецов Денис Михайлович** "Супрамолекулярные системы на основе биамфифильных ПАВ: самоорганизация и функциональная активность"

18.20 **Козырева Жанна Валерьевна** "Доставка микроконтейнеров с фотодинамическими красителями при помощи макрофагов для терапии карциномы почки"

18.35 **Васильева Лейсан Альбертовна** "Формирование катионных ультрадеформируемых липосом как эффективная стратегия терапии болезни Альцгеймера"

23 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (Высокомолекулярные соединения, гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, элементарные процессы)

1. **Артамонова Дарья Александровна** "Изучение влияния агентов с включенными наночастицами, компактизирующих ДНК в растворе, на флуоресцентные свойства связанного с ДНК бромистого этидия"

2. **Белоусов Сергей Иванович** "Получение модифицированных карбидокремниевых волокон из поликарбосиланов"
3. **Ваганов Глеб Вячеславович** "Многоуровневые углеволокнистые композиционные материалы на основе частично-кристаллического полиимида"
4. **Демина Варвара Анатольевна** "Деградация полимерных композитов биомедицинского назначения"
5. **Диденко Андрей Леонидович** "Электрические свойства пленок и нетканых матов органо-органических гибридных композитов на основе сополи(уретан-имидов) и легированного полипиррола"
6. **Диденко Андрей Леонидович** "Получение и исследование термостойких волокон, полученных из расплава термопластичных кристаллизуемых полиимидов"
7. **Загоскин Юрий Дмитриевич** "Универсальный метод получения высокопористых полимерных микрочастиц для различных современных применений"
8. **Калинина Ирина Георгиевна** "Особенности адгезионного взаимодействия спор различных видов микроскопических грибов с полимерными материалами в неподвижной воздушной среде"
9. **Ковалева Виктория Витальевна** "Электрореологическое поведение суспензий частиц полианилина различной морфологии в силиконовом масле"
10. **Комова Нинель Николаевна** "Влияние магнитного поля в процессе плёнообразования на энергетическое состояние макромолекул полярного полимера"
11. **Кузнецова Екатерина Владимировна** "Исследование самоорганизации амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена в водном растворе"
12. **Копнов Александр Юрьевич** "Аморфизация поливинилового спирта в нанокompозитах на основе полиэтилена высокой плотности, полученных методом крейзинга"
13. **Нестерова Анна Сергеевна** "Биосовместимые электропроводящие сополи(уретан-имидные) и полиимидные пленки с углеродными наполнителями "
14. **Никитин Данила Александрович** "Нанокompлексы катехина с ионами железа их взаимодействие с ДНК"
15. **Старчак Елена Евгеньевна** "Свойства реакторных полимерных композиции на основе СВМПЭ"
16. **Маклакова Ирина Александровна** "Динамические механические характеристики нейтронозащитных композиционных материалов СВМПЭ-бор"
17. **Тикунова Екатерина Петровна** "Безрастворное формование композиционных материалов на основе реакторного порошка СВМПЭ и углеродных наполнителей различной морфологии"

18. **Федотова Елизавета Владиславовна** "Применение методов ИК Фурье спектроскопии и комбинационного рассеяния света для исследования структуры сывороточного альбумина в растворах и пленках "
19. **Фомина Юлия Сергеевна** "Стереоконформационные гидрогели на основе блок-сополимеров лактида и этиленгликоля "
20. **Шебанов Михаил Сергеевич** "Анализ применимости теоретических распределений для экспериментальных данных по прочности единичных филаментов пара-арамидных волокон"
21. **Якушев Павел Николаевич** "Сверхтермостойкие фталонитрильные наноконформаты: структура и физические свойства"
22. **Бедило Александр Федорович** "Особенности синтеза высокодисперсных алюминатов кальция и магния с использованием эпоксипропана"
23. **Будыка Михаил Федорович** "Использование водородной связи для катализа реакции конденсации 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина с различными бензальдегидами"
24. **Гаврилов Владислав Константинович** "Диастереомерные P,S-бидентатные амидофосфиты на базе TADDOL как стереоселекторы для палладиевого катализа"
25. **Лащенко Даниил Игоревич** "Разработка композитных носителей γ - Al_2O_3 -ZSM-5 для Ni-Mo катализаторов процесса гидропереработки растительных масел"
26. **Луканьков Андрей Иванович** "P,P-бидентатный бициклоамидофосфит, как лиганд-предшественник для палладиевых каталитических систем"
27. **Рудь Екатерина Сергеевна** "Новый P*-монодентатный бициклоамидофосфитный лиганд каркасного типа"
28. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Использование бисдиамидофосфитов на основе оксаламидов в Rh-катализируемом гидрировании"
29. **Ширяев Алексей Александрович** "P,S-бидентатные диастереомерные лиганды на основе TADDOL в реакциях асимметрического алкилирования и гидрирования"
30. **Столяров Игорь Павлович** "Четырехъядерный ацетат платины(2+) новый прекурсор для приготовления нанесенных платиновых катализаторов"
31. **Бердинский Виталий Львович** "Спинзависимая магниточувствительность ферментативного фосфорилирования в сильных магнитных полях"
32. **Борисенко Дмитрий Николаевич** "Изготовление изделий из кварцевого стекла для синтеза особо чистых веществ"
33. **Дьяков Юрий Алексеевич** "Столкновительно-индуцированные реакции между интермедиатами Криге и парниковыми газами в верхней атмосфере Земли"
34. **Захаров Виктор Владимирович** "Исследование термического разложения 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3-нитропиразола методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии"
35. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 4,8-бис[2,2-ди(метокси-NNO-азокси)этил]-4*H*,8*H*-бисфуразано[3,4-*B*;3',4'-*E*]пиперазина методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии "

36. **Коптелов Александр Александрович** "Особенности теплового взрыва энергетических композиционных материалов, пластифицированных нитроэфирами"
37. **Морозов Игорь Иллиодорович** "Реакции атомов фтора с галогенсодержащими бензолами"
38. **Карелин Александр Иосафович** "Некоторые особенности спектров ИК и КР молекул ДМСО/ДМСО- d₆, экстремально поляризованных ионами Ti⁴⁺ и H⁺/D⁺"
39. **Соловьев Михаил Владимирович** "Монокристаллические ди- и триаммиакатные комплексы боргидрида магния: синтез, свойства и структура"
40. **Соловьев Михаил Владимирович** "Синтез и особенности термолита аммиакатов боргидрида магния"
41. **Истакова Ольга Ивановна** "Получение покрытий полипорфина кобальта с различной степенью сшивки макроцепей электрохимическим методом"
42. **Истакова Ольга Ивановна** "Определение характеристик электрополимеризации и ее продуктов путем использования комбинации методов спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

16.00 **Шикин Александр Михайлович** "Топологический фазовый переход от антиферромагнитного и ферромагнитного топологического изолятора к Дираковскому и Вейлевскому полуметаллу в системе Mn_{1-x}Ge_xBi₂Te₄"

16.20 **Колоколов Даниил Игоревич** "Ионная подвижность в композитных электролитах (ионных жидкостях)@МОК, исследованных методом твердотельного ЯМР"

16.35 **Художитков Александр Эдуардович** "²N ЯМР исследование процесса плавления и силы водородной связи в ионных жидкостях на основе иона пиридиния"

16.50 **Шамсиев Равшан Сабитович** "Моделирование механизмов адсорбции и гидрирования норборнадиена и норборнена на поверхности палладия"

17.05 **Дохликова Надежда Владимировна** "DFT-моделирование диффузии водорода на гранях Au (111), (100), (110), (211)"

17.20 **Куницына Екатерина Игоревна** "Изучение взаимодействия одномолекулярных магнитов с ферромагнитными микрочастицами"

17.35 **Судаков Владимир Сергеевич** "Механизм движения активных капель в эмульсии под действием течения марангони: движение смеси активных и пассивных капель"

24 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Шмидт А.Ф.

9.00 **Флид Виталий Рафаилович** "Напряженная С=C-связь: новые возможности в синтезе и катализе"

9.40 **Брук Лев Григорьевич** "Сопряженные процессы в гомогенном и гетерогенном катализе"

10.20 **Прохоров Сергей Александрович** "Синтез эфиров ненасыщенных карбоновых кислот окислительным дикарбоксилированием ацетилена"

10.35 **Гаврилов Константин Николаевич** "Гемилабильные P,S-бидентатные лиганды в координации и асимметрическом катализе с участием палладия"

10.50 Перерыв

11.00 **Митченко Сергей Анатольевич** "Изотопно-меченые реагенты для выяснения механизмов газофазного каталитического гидрохлорирования ацетилена"

11.15 **Краснякова Татьяна Вадимовна** "In situ мониторинг кросс-электрофильного сочетания вирилиодида с метилиодидом в системе PtII-NaI-ацетон"

11.30 **Коновалова Дарья Александровна** "Использование сырья растительного происхождения для синтеза N-гетероциклических соединений и их применение в качестве жидких органических носителей водорода"

11.45 **Бедило Александр Федорович** "Особенности синтеза и свойства аэрогелей сульфатированного Al_2O_3 с высокой кислотностью"

12.00 **Багдатов Руслан Айдынович** "Самоконденсация этанола на биметаллических Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 катализаторах"

12.15 **Федотов Алексей Станиславович** "Дегидрирование алкилароматических углеводородов в каталитических мембранных реакторах"

Вечерняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Флид В.Р.

16.00 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Оксиды переходных металлов в каталитическом окислении CO "

16.40 **Шилина Марина Ильинична** "Активные центры в катализе окисления CO на Cu/Se модифицированных цеолитах"

16.55 **Грачев Данил Юрьевич** "Пористые каталитические конвертеры в процессах дегидрирования и дегидроциклизации"

17.10 **Исупова Любовь Александровна** " $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ перовскиты в реакциях, протекающих с участием кислорода"

17.25 Перерыв

17.35 **Шутилов Алексей Александрович** "Разработка, исследование и применение новых материалов на основе шпинели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированной ионами Ca^{2+} и Ni^{2+} , в качестве высокоактивных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ для экологически чистой энергетики"

17.50 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Конверсия этанола в авиационное топливо"

25 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

Высокомолекулярные соединения

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

9.00 **Кузнецов Никита Михайлович** "Электрореологические жидкости - "умные" дисперсные системы для современных применений"

9.40 **Голубева Елена Николаевна** "Стимул-чувствительные полимеры медицинского назначения – «нестандартные» способы синтеза и исследования"

10.00 **Мясоедова Вера Васильевна** "Полимерные композиты наноцеллюлозы и порошковой целлюлозы"

10.15 **Торкунов Михаил Константинович** "Влияние аминированного и бромированного графена на физико-механические и электропроводящие свойства полимерных композитов"

10.30 Перерыв

10.35 **Диденко Андрей Леонидович** "Пористые пленки поли(оксидифенлен)пиромеллитимида, приготовленные на основе гребнеобразных сополи(уретан-пиромеллитамидокислот)"

10.50 **Ваганов Глеб Вячеславович** "Композиционные материалы на основе частично-кристаллического полиимида для FDM-печати"

11.05 **Кузнецова Екатерина Владимировна** "Исследование влияния условий получения наночастиц на основе биоразлагаемого поли(D,L-лактида-со-гликолида) на их физико-химические свойства для создания систем адресной доставки лекарств"

11.20 **Захаревич Анастасия Анзоровна** "Влияние условий синтеза на морфологию частиц полианилина"

11.35 **Костандян Ева Самвеловна** "Биокомпозитные полимерные материалы на основе модифицированной карбоксиметилцеллюлозы, обеспечивающие доставку антибактериальных средств"

11.50 **Нестерова Анна Сергеевна** "Пористые полиимидные маты в качестве мембран для ультрафильтрации, приготовленные на основе электроосажденных сополи(уретан-имидов), подвергнутых последовательным операциям каландрирования и отжига"

12.05 **Куркин Тихон Сергеевич** "Композиционные гель-волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с высокой степенью наполнения"

Вечерняя сессия

Кинетика и динамика химических реакций, элементарные процессы, химическая радиоспектроскопия,

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

16.00 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Математическое моделирование кинетики полимеризации олефинов на полицентровом металлоценовом катализаторе"

16.15 **Волкова Нина Николаевна** "Влияние полимерной матрицы на механизм и кинетику термических превращений энергетических конденсированных композиций"

16.30 **Горячев Николай Сергеевич** "Исследование кинетики распада железонитрозилного комплекса методом главных компонент"

16.45 **Пластинина Дарья Михайловна** "Детектирование колебательно-возбужденных гидроксильных радикалов по поглощению на инфракрасном переходе ($\nu=3$) \leftarrow ($\nu=1$) при помощи DFB лазерного диода"

17.00 **Четвериков Артём Олегович** "Диффузионно-контролируемая реакция с полимерной молекулой в произвольной вращательно-изомерной конформации"

17.15 **Лебедев-Степанов Петр Владимирович** "Описание вибронных спектров фотоактивных органических молекул и их агрегатов полуклассическими моделями"

17.30 **Ищенко Анастасия Сергеевна** "Пользовательская станция ЭПР спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах: состояние на 2024 год"

18.00 Закрытие Симпозиума

26 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Отъезд участников

Лекции

Сопряжённые процессы в гомогенном и гетерогенном катализе

Брук Л.Г., Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Флид В.Р.
РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова, Москва

Основы теории сопряжённых процессов (СР) были созданы во второй половине 19-го века в работах Кесслера, Рютера, Лютера, Энглера, Оствальда и обобщены в диссертации Н.А. Шилова, изданной в 1905 г. [1]. Основные положения этой теории хорошо согласуются с современной теорией многомаршрутных реакций химической кинетики [2,3], сохраняют потенциал и могут быть использованы для изучения механизма многомаршрутных реакций и дизайна каталитических систем и процессов [3-7].

Целью доклада является обсуждение путей использования кинетического сопряжения для создания новых каталитических СР.

Основным достижением теории Оствальда - Шилова была идея об общем интермедиате, ответственном за взаимосвязь разных реакций. Позднее в рамках теории многомаршрутных реакций школой О.Н. Тёмкина введено понятие узла сопряжения разных маршрутов, которое используется при выдвижении гипотез о механизме, анализе экспериментальных кинетических зависимостей и дизайне каталитических систем и процессов.

Литература.

1. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М.: Типография Мамонтова, 1905. 304 с.
2. Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester, GB: Wiley, 2012. 900 p.
3. Брук Л.Г., Темкин О.Н. Кинетика и катализ 2016. Т. 57. № 3. С. 275-296.
4. Зудин В.Н., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 921; 1979. Т. 20. С. 1559.
5. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.
6. Al-Auda Z., Al-Atabi H., K. L. Hohn K. L. Catalysts 2018, **8**, 622.
7. Афаунов А.А., Марцинкевич Е.М., Турищева Е.Е., Флид В.Р., Брук Л.Г. Изв. АН, сер. хим. 2022. № 9. С. 1940-1948.

Морфология и адсорбционные свойства нанесенных наночастиц металлов

*Гришин М.В., Тастайбек Д.Т., Гатин А.К., Дохликова Н.В.,
Игнатьева П.К., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А.*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Использование в химической промышленности катализаторов с наноразмерной фазой становится все более широким. Новые каталитические системы на основе наночастиц превосходят традиционные как по своей активности, так и по селективности. В свою очередь физико-химические свойства наночастиц зависят от ряда факторов: геометрического размера, формы, элементного состава, расстояния между нанесенными частицами и природы подложки (носителя). Однако, несмотря на многолетние исследования, роль каждого из этих факторов все еще остается не выясненной до конца, что затрудняет создание катализаторов с заданными свойствами. Применение сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии в сочетании с методами Оже-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, масс-спектроскопии при исследовании наноструктурированных каталитических систем позволяет устанавливать физико-химические свойства как единичных частиц, так и покрытия в целом.

Первой стадией гетерогенной каталитической реакции является адсорбция газообразных реагентов на поверхности катализатора. Нами исследованы адсорбционные свойства модельных каталитических систем на основе единичных наночастиц металлов (золота, никеля, платины, палладия), нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Вначале были определены геометрическая форма и размеры единичных наночастиц металлов, а также их элементный состав и морфология наноструктурированного покрытия. Показано, что большинство синтезированных в наших условиях наночастиц имеет форму близкую к полусферической с латеральным диаметром 4-8 нм при высоте до 2 нм, хотя встречаются более крупные частицы, а также частицы-чешуйки. При среднем заполнении поверхности 5-15% наночастицы, как правило, образуют скопления вблизи границ террас ВОПГ и других дефектов поверхности подложки. На следующем этапе установлены адсорбционные свойства наночастиц по отношению к ряду тестовых газов – молекулярным водороду и кислороду, закиси азота, монооксиду углерода и другим газам при комнатной температуре. Наиболее примечательным свойством изученных наночастиц является неоднородность адсорбционных свойств их поверхности. Установлено, что адсорбция тестовых газов вблизи интерфейса металл-подложка может протекать иначе, чем в области, наиболее удаленной от интерфейса частица-подложка – вершине.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20010)

Физические и каталитические свойства аморфных металлических наночастиц

Гуревич С.А.

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

Аморфные металлические наночастицы, в силу специфики структуры, могут иметь весьма необычные свойства, проявляющиеся, в том числе, в катализе. В докладе обсуждаются свойства структур, состоящих из нанесенных аморфных металлических наночастиц, полученных с помощью технологии лазерного электродиспергирования (ЛЭД).

Аморфные наночастицы различных металлов и сплавов, включая Pt, Pd, Ni, Co, Cu, Mo, W, Mo-(Ni,Co) и др. были получены методом ЛЭД, используя металлические мишени соответствующего состава. В процессе ЛЭД, частицы формируются в результате заряжения и деления микрокапель металла, инжектируемых с поверхности. Результаты просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов показывают, что образующиеся наночастицы имеют аморфную структуру. Причины аморфизации - малые размеры и сверхбыстрое охлаждение расплава при формировании частиц. Размер частиц зависит только от типа металла; дисперсия размеров не превышает 20%. Одно из удивительных свойств аморфных частиц, структура которых метастабильна, состоит в их высокой стабильности по отношению к коагуляции, благодаря чему частицы сохраняют размеры и форму даже при повышенных температурах и в покрытиях высокой плотности.

Разработанная технология применялась для изготовления катализаторов, при этом аморфные металлические частицы наносились на поверхность различных гранулированных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , цеолиты) с характерной загрузкой от 0,01 до 0,001 % вес. Несмотря на столь низкое содержание металла полученные катализаторы в целом ряде процессов демонстрируют исключительно высокую удельную каталитическую активность, на порядки превышающую активность стандартных катализаторов. Отмеченные преимущества обусловлены: i - аморфной структурой самих частиц, ii - характерной для ЛЭД организацией частиц на поверхности носителя (частицы осаждаются на «внешнюю» поверхность носителя и мало проникают в поры) и iii – специфическими зарядовыми эффектами, возникающими в покрытиях из аморфных частиц. Высокая удельная активность катализаторов ЛЭД особенно востребована при использовании в качестве активной фазы дорогостоящих благородных металлов. В докладе обсуждаются конкретные примеры применения катализаторов в различных каталитических процессах, включая процессы окисления, восстановления, гидрирования, изомеризации. Обсуждается возможность масштабирования метода ЛЭД для промышленного производства катализаторов.

Времена жизни изомеров и ADMP-динамика субнаноразмерных кластеров магния

Игнатов С.К., Пантелеев С.В.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Свойства субнаноразмерных металлических кластеров, как моно-, так и полиэлементных, представляют большой интерес, поскольку они не только проявляют высокую активность в катализе, но и могут служить элементной базой наноэлектроники или технологий квантовых вычислений. Для таких приложений принципиально важным вопросом является возможность размерно- и структурно-селективного синтеза кластеров, которая во многом определяется количеством и энергетическим распределением их изомеров, а также энергетическими барьерами их перегруппировок. Вопрос о временах жизни и скоростях перегруппировок изомеров свободных металлических кластеров, таким образом, является актуальной проблемой как физико-химической теории, так и практических приложений. Ранее структуры кластеров магния Mg_2 - Mg_{10} , образующие полный набор изомеров (локальных минимумов (ЛМ) ППЭ), были найдены в ходе глобальной оптимизации на уровне DFT с последующей оптимизацией MP2/сс-pVQZ и CCSD(T)/сс-pVQZ. В настоящей работе мы изучаем структурные перегруппировки этих изомеров на ППЭ DFT и MP2 путем поиска переходных состояний структурной перегруппировки изомеров друг в друга. На основе найденных 24 переходных состояний (ПС) таких перегруппировок, а также термодинамических параметров кластеров мы обсуждаем соотношение отдельных изомеров при различных температурах и кинетические параметры их перегруппировок. Для прямого установления времен жизни отдельных изомеров изучена их структурная динамика на адиабатической DFT-ППЭ методом ADMP (BP86/6-31G(d)). Для кластеров Mg_6 - Mg_{10} длина ADMP-траектории составляла 5 пс с шагом 0.1 фс (50000 точек) при температурах от 300 до 800 К. Точки траектории анализировались по специально разработанному алгоритму отнесения к структурам ЛМ. На основе этого отнесения установлены средние времена жизни, вероятности перегруппировок и средние соотношения изомеров в равновесной смеси. Показано, что одной из наиболее устойчивых структур является ГМ кластера Mg_9 , который до 400 К присутствует в равновесной смеси в практически чистом изомерном состоянии. В отличие от него другие изученные кластеры при 300-400 К содержат заметную примесь изомерных структур. Проведенное исследование демонстрирует возможности и пути для поиска кластеров, перспективных с точки зрения структурно-селективного синтеза.

Благодарности: Работа выполнена с использованием суперкомпьютера ННГУ «Лобачевский»

Ядерный спиновый катализ: от магнитно-спиновых эффектов в химии и молекулярной физике к магнитно-изотопным эффектам в живой природе

Кольтовер В.К.

ФИЦ ПХ и МХ РАН, Черноголовка, Московская область

Многие химические элементы имеют магнитные и немагнитные стабильные изотопы. В химии известен магнитно-изотопный эффект (МИЭ) для многих магнитных изотопов, включая ^{13}C , ^{17}O , ^{29}Si , ^{33}S , ^{73}Ge , $^{117,119}\text{Sn}$, $^{199,201}\text{Hg}$, ^{235}U [1]. Открыты МИЭ в экспериментах с клетками, обогащенными различными изотопами магния. Например, клетки дрожжей *S. cerevisiae*, обогащенные магнитным ^{25}Mg , восстанавливаются после УФ (240–260 нм) или гамма-облучения (300 Гр) вдвое быстрее, чем клетки, обогащенные немагнитным ^{24}Mg . Ядерный спиновый катализ обнаружен в реакции гидролиза АТФ, катализируемой миозином. Скорость ферментативного гидролиза АТФ в среде с ^{25}Mg в два раза выше, чем скорости в средах с немагнитными изотопами ^{24}Mg или ^{26}Mg . Аналогичный эффект обнаружен в экспериментах с цинком в качестве кофактора миозина. Скорость ферментативного гидролиза АТФ с магнитным изотопом, ^{67}Zn , выше на 40-50 % по сравнению с немагнитными ^{64}Zn и ^{68}Zn . Эффекты ядерного спина ^{25}Mg обнаружены в экспериментах с H^+ -АТФазой, изолированной из митохондрий дрожжей и встроенной в липосомы, а также в экспериментах с АТФазой плазматической мембраны миометрия [2]. Это значит, что в хемо-механических процессах, катализируемых биомолекулярными моторами, имеется лимитирующая стадия, которая ускоряется ядерным спином магнитного изотопа. Имеются основания полагать, что длительность хемо-механического цикла лимитируется скоростью конформационной перестройки (релаксации) макромолекулы, и что ядерный спин изотопа ^{25}Mg (^{67}Zn) ускоряет конформационную релаксацию. МИЭ изотопа ^{25}Mg , обнаруженный в экспериментах с миозином, теснейшим образом связан с проблемами воздействия на живые организмы электромагнитных воздействий, в частности, тех электромагнитных полей переменных частот, которыми сопровождаются геокосмические флуктуации. Детальные механизмы ядерного спинового катализа в биомолекулярных моторах и перспективы применения магнитных изотопов в медицинской физике – задачи дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FFSG-2024-0012)

1. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Успехи физ. наук, 1988, 155, 3-45.
2. Koltover V.K. Biophys. Revs. 2023, 15, 999–1006.

Электрореологические жидкости – «умные» дисперсные системы для современных применений

Кузнецов Н.М.¹, Ковалева В.В.¹, Захаревич А.А.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Электрореологические жидкости представляют собой суспензии, реагирующие на внешнее стимулирование электрическим полем и демонстрирующие при этом обратимый переход от вязкого поведения к упругому. Такие материалы имеют огромное количество потенциальных применений в «умных» устройствах, таких как демпферы и муфты с регулируемой жесткостью, датчики, сенсоры, микрофлюидные чипы и т. д. Основным функциональным компонентом электрореологической жидкости является наполнитель, представляющий собой микро- или наночастицы различной природы. Механизм электрореологического эффекта связан с образованием колончатых структур из частиц дисперсной фазы при поляризации.

Одним из перспективных направлений в электрореологии является создание низкоконцентрированных жидкостей с контрастным изменением реологического поведения и высоким пределом текучести в электрическом поле при минимальном содержании наполнителя. В связи с этим научный интерес связан с нанонаполнителями, обладающими высоким характеристическим отношением, а также частицами с сильно разветвленной и фрактальной структурой. Химическая модификация и надмолекулярная организация наполнителя играют решающую роль в процессах структурирования частиц в дисперсии и их реорганизации под действием электрического поля, что в конечном счете определяет реологические свойства жидкости. Полимерные наполнители представляют особый интерес благодаря способности к формированию частиц с направленно измененной морфологией. В работе исследованы структура и свойства электрореологических жидкостей с полисахаридными – хитин, хитозан, целлюлоза, а также проводящими полимерными частицами – полианилин и PEDOT:PSS. Показано влияние морфологии как нано-, так и микрочастиц на электрореологические свойства жидкостей, а также предложен подход к получению высокопористых микроаэрогелевых наполнителей. В докладе обсуждаются способы направленного регулирования свойств электрореологических жидкостей и обсуждается роль перколяционного механизма при создании эффективных низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с высокой седиментационной устойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-73-10081.

Теорема Купманса и правила отбора в ионизационных спектрах орбитально вырожденных систем

Плахутин Б.Н.

ФИЦ “Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН”, Новосибирск

В фотоэлектронных спектрах орбитально вырожденных систем (атомов и молекул) имеются пики, соответствующие ионизационным процессам, которые запрещены квантово-механическими правилами отбора в первом (монопольном) приближении, но разрешены в более высоких приближениях.

Энергии таких процессов не могут быть оценены по теореме Купманса (ТК), т.к. теорема применима, по определению [1], только для процессов, разрешенных в монопольном приближении. В докладе дана более общая формулировка ТК [2], которая снимает существующие ограничения и позволяет оценивать энергии запрещенных процессов. С использованием новой формулировки ТК проведены расчеты энергий ионизации с уровней $2s$ и $2p$ в атомах С, N, и O в их основных и возбужденных состояниях.

	Теорема Купманса	Эксперимент
$C(^3P) \longrightarrow C_{2s}^+(^4P)$	16.082	16.592
$C(^3P) \not\longrightarrow C_{2s}^+(^2D)$	20.790	20.547
$C(^3P) \longrightarrow C_{2s}^+(^2P)$	25.431	24.976
$C(^3P) \not\longrightarrow C_{2s}^+(^2S)$	23.173	23.220

(Численные данные в эВ).

Полный спектр одноэлектронных ионизаций с уровней $2s$ и $2p$ в атомах С, N, и O включает 63 процесса, из которых 29 являются разрешенными и 34 запрещенными. Средняя абсолютная ошибка в определении энергий разрешенных процессов по ТК составляет 0.809 эВ, а для запрещенных процессов – 0.885 эВ [2].

Работа поддержана грантом Миннауки РФ для ФИЦ ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0032).

[1] B.N. Plakhutin, “Koopmans' theorem in the Hartree-Fock method. General formulation”, *J. Chem. Phys.* **148**, 094101 (2018).

[2] B.N. Plakhutin, “Koopmans' Theorem and Selection Rules for One-Electron Ionization Processes in Orbitally Degenerate Systems”, *J. Chem. Phys.*, **157**, 174103 (2022).

Оксиды переходных металлов в каталитическом окислении СО

Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

На примере окисления СО будет рассмотрена роль оксидов переходных металлов в формировании высокоэффективных катализаторов и механизм их действия. Окисление СО является модельным процессом для поиска путей повышения эффективности катализаторов [1]. Каталитическое окисление используется для удаления опасных загрязнителей окружающей среды, в их числе, выхлопные газы автомобилей, летучие органические соединения. В связи с развитием водородной энергетики особый интерес вызывает селективное окисление СО в присутствии избытка водорода. Катализаторы таких процессов, как правило, включают благородные металлы. Оксиды переходных металлов усиливают их каталитическое действие, что позволяет существенно сократить использование благородных металлов. С этой целью оксиды переходных металлов вводят в каталитическую систему в качестве промоторов или используют как носители для стабилизации высокодисперсных, вплоть до атомарных состояний металла. Сильное взаимодействие металл-оксид лежит в основе разработки селективных одноатомных каталитических систем [2]. В тоже время оксиды ряда переходных металлов рассматриваются как возможная альтернатива катализаторам на основе благородных металлов [3], они широко используются в каталитическом окислении СО и других субстратов. В работе будут продемонстрированы новые каталитические системы на основе совместного использования Pt и оксида кобальта [4], а также композиции, включающие оксиды и оксокомплексы Со и Се [5-6] на оксидных и алюмосиликатных носителях. Будут проанализированы факторы, контролирующие эффективность действия таких катализаторов в окислении СО в инертной атмосфере, в условиях работы трехмаршрутных катализаторов и в избытке водорода.

Представленные исследования выполнены в МГУ, Физико-техническом институте АН (Санкт-Петербург), Институте катализа СО АН (Новосибирск), ФИЦ химической физики АН и Институте общей и неорганической химии АН (Москва). Использовано оборудование, приобретенное по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. H.-J. Freund et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 10064.
2. R. Lang et al. // *Chem. Rev.* 120 (2020) 11986
3. S. Royer, D. Duprez // *ChemCatChem.* 3 (2011) 24.
4. M.I. Shilina et al. // *Hydrogen*, 4 (2023), 154.
5. D.A. Eurov et al. // *Appl. Surf. Sci.* 579 (2022) 152121.
6. M.I. Shilina et al. // *ChemCatChem.* 12 (2020) 2556.

Квазикристаллические мотивы в белковых оболочках

Рошаль С.Б.,¹ Коневцова О.В.,¹ Рошаль А.С.,¹ Подгорник Р.²

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Китайская академия наук, Пекин

Среди различных белковых наноконтейнеров, представляющих собой универсальную платформу для множества практических применений в нано- и медицинской науке, наиболее интересны те, устройство которых кардинально отличается от устройства икосаэдрических вирусных оболочек, описываемых знаменитой моделью Каспара и Клуга. Проанализировав сотни структур из банка данных белков (PDB), мы выявили целую серию белковых оболочек, основанных на квадратно-треугольном (К-Т) порядке и содержащих до 360 отдельных белков. К-Т порядок является наиболее распространенным из квазикристаллических порядков, возможных в системах мягкой материи, и неудивительно, что мы обнаружили ряд белковых оболочек, демонстрирующих сходную структурную организацию.

Мы выявили связь между устройством упомянутых выше сферических протеиновых наноконтейнеров и периодических аппроксимант додекагонального квазикристаллического К-Т порядка. Структуры аппроксимант были найдены в рамках модели неравновесной сборки кластера с заданной периодичностью. Число возможных короткопериодических аппроксимант оказывается весьма ограниченным, поэтому, накладывая на соответствующие структуры развертки куба и икосаэдра, мы построили все наиболее простые модели тетрагональной, октаэдрической и икосаэдрической оболочек с К-Т порядком (Рис.1). Около десятка из подобных оболочек уже экспериментально наблюдались, остальные, предсказываемые нами, вероятно будут открыты в ближайшие годы.

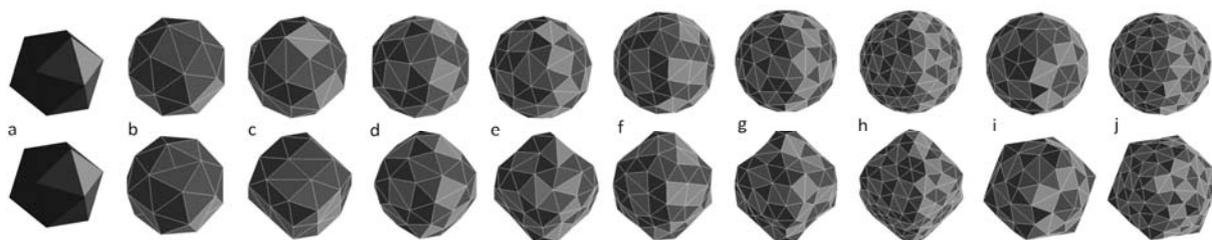


Рис.1. Модельные белковые оболочки с локальным квадратно-треугольным порядком. Форма оболочек в верхнем ряду близка к сферической, огранка структур в нижнем ряду определяется типом их развертки (икосаэдрическая или кубическая).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00105, <https://rscf.ru/project/22-12-00105/>).

Молекулярное моделирование наносистем и второе начало термодинамики

Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Для молекулярного моделирования наносистем активно используются все методы статистической физики: континуальное описание распределения частиц в теории конденсированных фаз на базе корреляционных функций и дискретно-континуальное описание их распределения в модели решеточного газа, стохастические методы Монте-Карло и молекулярной динамики, а также их комбинированные версии.

Второе начало термодинамики $\delta S \geq \delta Q / T$ (где δQ - количество теплоты, T – абсолютная температура) отражает: 1) процесс стремления в замкнутой системе к состоянию равновесия, и 2) само это предельное состояние равновесия. Переход к состоянию равновесия описывается релаксационных этапов временной эволюции системы. В экспериментах всегда выполняются следующие соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса τ_p , энергии τ_T и массы τ_{mas} : $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_{mas}$. В изотермических условиях всегда $\tau_p \ll \tau_{mas}$: отношение τ_p / τ_{mas} для газа достигает до 10^{-5} раз; для жидкости это отношение τ_p / τ_{mas} достигает до 10^{-8} раз, а для твердого тела это отношение достигает величины до 10-15 порядков.

Демонстрируется влияние релаксационного этапа перехода систем к состоянию равновесия на равновесные характеристики (т.е. полная формулировка второго начала играет роль критерия корректности теории):

1. твердые тела не находятся в равновесии при наличии компонентов тензора напряжений;
2. пять типов поверхностных характеристик дисперсных, малых и ограниченных систем: поверхностное натяжение, углы смачивания, расклинивающее давление, состояния и свойства малых систем, искажаются при нарушении отношения $\tau_p \ll \tau_{mas}$;
3. без отношения $\tau_p \ll \tau_{mas}$ методы статистической физики не учитывают колебательные движения молекул в теории жидкого состояния и при расчете характеристик поверхности;
4. без учета эффектов корреляции между взаимодействующими частицами нарушается самосогласованность расчета скоростей и равновесий химических реакций в неидеальных средах (в сверхкритических флюидах, а также в совмещенных фазовых и химических равновесий при докритических температурах).

Обсуждается роль отношения $\tau_p \ll \tau_{mas}$ в современных методах моделирования экспериментальных данных по наносистемам.

Структурные, проводящие и сенсорные свойства смешанных оксидов на основе In_2O_3

*Иким М.И., Курмангалеев К.С., Полунин К.С., Михайлова Т.Ю.,
Трахтенберг Л.И.*
ФИЦХФ РАН, Москва

Кубический (c- In_2O_3) и ромбоэдрический (rh- In_2O_3) оксид индия, а также их композиты с никелем, церием и кобальтом были синтезированы гидротермальным методом. Показано, что независимо от фазового состояния оксида индия ионы добавки внедряются в структуру In_2O_3 в процессе синтеза, что приводит к увеличению параметра решетки и увеличению удельной поверхности композитов. Добавки Ni, Ce и Co в различные фазы In_2O_3 изменяет соотношение кислородных вакансий в композитах. Эти результаты подчеркивают зависимость чувствительности датчиков композитов к воздействию водорода от фазового состояния In_2O_3 . Интересно, что увеличение или уменьшение сенсорного отклика зависит от концентрации добавки, а также от того в каком фазовом состоянии находится In_2O_3 . Так, например, добавки Co в количестве до 0,25 ат.% в кристаллической решетке как c-, так и rh- In_2O_3 повышают чувствительность датчика к водороду, а чувствительность сенсора на основе c- In_2O_3 к 0,9% H_2 резко уменьшается при концентрации кобальта 0,25 ат.%. В тоже время отклик чувствительного слоя rh- In_2O_3 , содержащего 0,25 ат.% кобальта к 0,9% H_2 увеличивается в три раза.

Проводились также квантово-химические исследования сенсорного процесса. Реакция водорода с молекулой кислорода, адсорбированной на дефектной поверхности In_2O_3 (011), была промоделирована с использованием метода DFT. Эта реакция имеет решающее значение для обнаружения водорода датчиком In_2O_3 . Энергии активации рассчитывались с использованием двух механизмов, включающих образование адсорбированной молекулы воды в одном случае, и гидроксильных групп на поверхности наночастицы в другом. Одна гидроксильная группа образуется за счет связи OH с поверхностным атомом металла, а другая – за счет связи водорода с кислородом решетки. Обе реакции характеризуются потенциальным барьером и существенным выделением энергии. Энергии активации двух реакций рассчитаны с помощью метода упругой ленты с приподнятым изображением и составляют 0,99 эВ и 0,98 эВ. Также показано, что наличие поверхностной нейтральной кислородной вакансии приводит к образованию вакансионного состояния ниже уровня Ферми, а электронная плотность сосредоточена на четырехкоординированном атоме индия.

Исследования выполнены за счет гранта РФФИ № 22-19-00037.

Напряженная С=C-связь: новые возможности в синтезе и катализе

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.

МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

Напряженные карбоциклические соединения являются важнейшими объектами в органической химии углеводородов и их производных. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения с заданными свойствами при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий [1]. Важной особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии напряжения, заключенной в карбоциклической структуре, для решения вопросов селективности различного уровня – регио-, стерео-, энантио-. Перспективными представителями таких соединений являются норборнадиен (НБД) и производные норборненового (НБ) ряда. Каталитические процессы с их участием открывают возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование и сочетание разных синтетических приемов позволяет разработать уникальную стратегию получения насыщенных и ненасыщенных карбоциклических структур.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБ-производных приобретают первостепенную роль. На примере реакций димеризации, аллилирования, изомеризации и гидрирования НБД и НБ, их содимеризации с ненасыщенными соединениями показана возможность управления скоростью и селективностью. Исследованы пути формирования Ni- и Pd-катализаторов, спектральными и изотопными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных катализаторов, выявлены общие черты в реакционных механизмах. Выполнено квантово-химическое моделирование Ni- и Pd-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

[1] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E. Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169-1205.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №23-73-00123).

Применение методов машинного обучения с учетом кинетических данных

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск

Применение технологий машинного обучения (МО) в решении задач предсказания количественных параметров химических процессов, чаще всего, выходов продуктов реакции, на основании данных о составе и свойствах компонентов реакционных систем, а также условиях проведения процесса развивается чрезвычайно высокими темпами. Вне зависимости от способа получения данных для обучения моделей (результаты реальных экспериментов или расчетным путем, например, с использованием квантовохимических методов), в большинстве случаев они могут быть отнесены к интегральным кинетическим данным (например, величины выходов продуктов реакции за конечный промежуток времени). На сегодняшний день существуют буквально единичные примеры исследований химических реакций с привлечением технологий МО, в которых в числе прочих учитываются кинетические данные о закономерностях протекания реакций во времени. При этом практически во всех без исключения работах отмечается важность и при этом неоднозначность выбора принципиальных параметров для создания моделей МО, а именно дескрипторов свойств компонентов реакционных систем. В одних случаях в качестве дескрипторов используются интуитивно понятные относительно простые характеристики молекул, например, стерические параметры металлокомплексных предшественников катализатора или энергии ионизации молекул, в других – параметры, с теоретической точки зрения неочевидно связанные с превращениями вещества в исследуемых условиях (например, кристаллографические радиусы молекул для описания реакций в растворе). Возрастающий интерес к применению методов МО в химических исследованиях имеет следствием создание комплексных молекулярных дескрипторов, одновременно учитывающих информацию о составе, структурных, электронных и/или каких-либо иных свойствах молекул. Тем не менее, ни один из указанных подходов не формулирует универсального метода выбора молекулярных дескрипторов при создании моделей МО. В докладе обсуждается новый подход к определению дескрипторов для характеристики свойств ряда простейших палладиевых предшественников катализатора при их использовании в реакции Сузуки-Мияуры. Ключевой особенностью создаваемых моделей является учет кинетических данных, полученных в ходе реальных каталитических экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-23-00382)

Устные доклады

Модификация поверхности наночастиц золота малыми молекулами

*Абрамова А.М., Подколотная Ю.А., Калишина К. Р., Зобнина Е.А.,
Худина Е.А., Цюпка Д.В., Пономарева Т.С., Горячева И.Ю.*
СГУ им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

Методы синтеза наночастиц золота (НЧ Au) постоянно изучаются и корректируются: синтез проводится в водных или органических средах, при различных значениях рН, что привело к улучшению контроля за их размером, формой, свойствами и функциональными группами. Функционализация полиэтиленгликолем (ПЭГ) повышает биодоступность и стабильность НЧ Au, что приводит к увеличению времени пребывания частиц в кровотоке. Кроме того, функционализированные ПЭГ наночастицы менее доступны для иммунной системы. Введение групп фолиевой кислоты (ФК) широко используется в качестве лиганда, взаимодействующего с фолатными рецепторами для таргетного лечения и диагностики в области противораковых исследований. В одной из первых работ, посвященных одновременной модификации НЧ Au ФК и полимерами, была продемонстрирована методика связывания ФК с НЧ Au через аминокислотные группы полимерных соединений путем инкубации при комнатной температуре в течение нескольких часов.

В нашей работе мы применили одностадийный метод модификации НЧ Au фолиевой кислотой и полимером путем гидротермального синтеза.

Для оценки влияния модифицирующих составов на люминесцентные свойства полученных наночастиц, регистрировали эмиссию. При введении модифицирующих агентов интенсивность эмиссии увеличивается. Таким образом, показана возможность функционализации НЧ Au фолатами и полимерами с помощью одностадийного гидротермального синтеза. Модифицированные золотые НЧ Au могут быть использованы для селективной интернализации в опухолевые клетки.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ (проект 23-73-01171).
<https://rscf.ru/project/23-73-01171/>.

Подвижность жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита, по данным спектроскопии ЭПР

Аствацатуров Д.А.^{1,2}, Чумакова Н.А.^{1,2}

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ФИЦ ХФ РАН имени Н.Н. Семенова, Москва

Оксид графита (ОГ) – слоистый материал нестехиометрического состава, получаемый окислением графита в кислой среде. Кислородосодержащие группы в структуре оксида графита (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные) придают материалу гидрофильность, в результате чего полярные жидкости интеркалируют в межплоскостное пространство ОГ. Процесс сопровождается увеличением межплоскостного расстояния, величина которого в набухших материалах составляет около 12Å. Материал привлекает внимание исследователей тем, что из него можно получать мембраны – тонкие пленки, являющиеся частично-упорядоченными материалами. Мембраны обладают избирательной проницаемостью для жидкостей и газов, однако механизм селективного пропускания еще не установлен. Вопрос о свойствах интеркалированной в ОГ жидкости, в частности ее подвижности, до сих пор остается открытым. Ранее методом дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что жидкость в межплоскостном пространстве оксида графита не претерпевает фазового перехода (жидкость-твердое) при изменении температуры. Целью данной работы является выяснение молекулярной подвижности жидкостей в межслоевом пространстве оксида графита с различной синтетической предысторией (Н-GO и В-GO) и мембранах из него.

В нашей работе методика спинового зонда была впервые адаптирована для изучения систем “ОГ-полярная жидкость”. На примере воды, ацетонитрила, метанола и этанола было показано, что интеркалированная жидкость присутствует в межплоскостном пространстве в виде трех фракций с различной подвижностью. Относительное количество самой подвижной фракции ($\tau_c \sim (1-5) \cdot 10^{-10}$ с) интеркалированной жидкости зависит от температуры и степени насыщенности материала. Кроме того, в материале Н-GO относительное содержание высокоподвижного интеркалята больше, чем в материале В-GO.

Первые эксперименты по изучению проницаемости мембран из ОГ показали, что в ходе проточного эксперимента, когда пары жидкости проходят через мембрану, в спектре отсутствует сигнал зондов в высокоподвижной фракции. Подобные эксперименты, в дальнейшем, могут позволить выяснить механизм транспорта жидкости через мембраны из ОГ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-00016

Бескислородный риформинг метана в синтез-газ в присутствии добавок H_2 , H_2O , CO , CO_2 с учетом образования твердых частиц сажи

Ахуньянов А.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В работе проведено кинетическое моделирование высокотемпературного риформинга бескислородных смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 в синтез-газ при сильном разбавлении аргоном в условиях непостоянной температуры и образования микрогетерогенных частиц сажи. Такие смеси характерны для продуктов газификации биомассы, в которых в качестве окислителя выступают добавки H_2O , CO и CO_2 . Проведено прямое сравнение кинетических расчетов с результатами литературных экспериментов в проточном реакторе при температурах 1100–1800 К, атмосферном давлении и времени реакции 0.68 с. Для всех исследованных смесей и условий проведен расчет выхода сажи. Сопоставление результатов кинетических расчётов и экспериментов позволило оценить влияние сажеобразования на риформинг метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 .

В работе проанализированы два пути ухода атомов углерода из реагирующей газофазной системы. Первый путь – гетерогенное осаждение молекул ацетилена из газовой фазы на поверхность реактора с последующим образованием твердого углерода, второй путь – образование микрогетерогенных частиц сажи из зародышей в газовой фазе. В работе приведено сравнение результатов экспериментов в отраженных ударных волнах и наших кинетических расчетов абсолютной концентрации CO для процесса окисления метана в бескислородных смесях метана и CO_2 . Исследовались смеси с различным соотношением $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 90/10$; $75/25$; $50/50$ при температурах выше 2200 К и атмосферном давлении. Показано, что совпадение расчетных и экспериментально измеренных концентрации CO улучшается с ростом температуры и доли CO_2 в смеси с метаном.

Самоконденсация этанола на биметаллических Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторах

Багдатов Р.А., Манекина А.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Наличие оксигенатов в автомобильном топливе позволяет снизить объем вредных выбросов в атмосферу. В качестве таких добавок используются различные кислородосодержащие вещества (спирты, кетоны, эфиры и тд.). Согласно современным тенденциям о переходе к использованию возобновляемого сырья, перспективно выглядит применение спиртов, полученных ферментативными методами. Мировое производство биоэтанола в 2023 достигло 150 млн.т. Он обладает высоким октановым числом - 110, однако из-за физико-химических особенностей его концентрация в бензиновом топливе не должна превышать 10-15%. Поэтому широко разрабатываются способы его переработки в более совместимые с бензиновым топливом оксигенаты, среди которых можно выделить 1-бутанол. Он обладает схожими с бензином свойствами и может смешиваться с ним в любых пропорциях, не требуя при этом замены или модернизации двигателя автомобиля.

Выявлено, что в ходе самоконденсации этанола в 1-бутанол внесение Ni в структуру Cu/ γ -Al₂O₃ способствует не только увеличению выхода целевого продукта синтеза до 44,9%, но и продлевает длительность стабильной работы катализатора, что позволяет проводить реакцию в течении более 100 ч. без снижения значений основных показателей процесса.

Физико-химические методы анализа показали, что основной причиной интенсификации работы биметаллической каталитической системы является увеличение числа сильных кислотных центров, а также интенсифицирует стадии гидрирования/дегидрирования, что косвенно подтверждается данными ТПД.

Разработан оригинальный Cu-Ni/Al₂O₃ катализатор для реакции самоконденсации этанола, позволяющий достичь селективности образования первичных линейных спиртов 82% при конверсии исходного этанола 55%. Разработанный процесс обладает высоким экономическим потенциалом и способен импортозаместить иностранные химические технологии.

Особенности синтеза и свойства аэрогелей сульфатированного Al_2O_3 с высокой кислотностью

Бедило А.Ф.¹, Шуваракова Е.И.^{1,2}, Милюшина А.С.^{1,3}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ (филиал) РГУ им. А.Н. Косыгина, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Известно, что нанесение сульфатов на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному увеличению его кислотности и каталитической активности в реакциях, катализируемых кислотами. Низкая стоимость, высокая удельная поверхность, доступность и термическая стабильность делают сульфатированный оксид алюминия привлекательным кислотным катализатором для гетерогенных каталитических процессов.

Аэрогелями называют материалы с высокой пористостью, подвергнутые удалению растворителя в сверхкритических условиях, когда коллапса структуры геля не происходит. Важным свойством аэрогелей для использования в катализе является их высокая удельная поверхность, которая обеспечивает наличие большого числа активных центров.

Для приготовления аэрогелей оксида алюминия раствор изопропоксида алюминия в изопропанол подвергался гидролизу стехиометрическим количеством воды с последующей сушкой в автоклаве при температуре 265 °С. Удельная поверхность аэрогелей после прокаливания на воздухе при 550 °С составила около 500 м²/г, что примерно в 2 раза выше, чем у катализаторов, приготовленных традиционными методами. Серную кислоту вводили как методом пропитки по влагоемкости аэрогелей, так и путем модификации раствора до формирования и сушки геля.

Присутствие на поверхности сульфатированного Al_2O_3 сильных кислотных центров было показано методом ЭПР с использованием в качестве зонда пропилена. Такие центры отсутствовали на поверхности Al_2O_3 , не модифицированного серной кислотой.

Полученные аэрогели были исследованы в реакции дегидратации этилового спирта. На образцах, полученных методом пропитки по влагоемкости, наблюдалась тенденция к увеличению общей конверсии этанола и выхода этилена при увеличении концентрации нанесенных сульфатов. В то же время, на образцах, полученных введением серной кислоты в исходный гель, практически не наблюдалось изменения выхода этилена при увеличении концентрации сульфатов, при этом основным продуктом реакции был диэтиловый эфир.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Роль состава фосфолипидов в формировании последствий воздействия ионов меди (II) на биологические объекты

Белецкая П.Д., Швыдкий В.О., Шишкина Л.Н.
ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва

Состав фосфолипидов в биологических мембранах различных клеток и их компонентов довольно сильно различается в зависимости от выполняемых функций мембраны, системы организма, в которой присутствует клетка. Поэтому важно понимать, как формируются последствия воздействия экотоксикантов в зависимости от липидного состава мембраны. Ионы меди могут оказывать разное воздействие на живые организмы в зависимости от концентрации, так как медь относится к биогенным элементам.

Цель работы – определить, как состав липидов липосом из соевого лецитина влияет на формирование последствий воздействия ионов меди в широком диапазоне концентраций.

Объектами исследования являлись водный раствор лецитина и растворы сульфата меди в дистиллированной воде в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М. Качественный состав ФЛ лецитина определяли методом ТСХ с дальнейшим спектрофотометрическим анализом. Влияние ионов меди на отдельные компоненты молекул ФЛ оценивали на основании математической обработки по методу Гаусса УФ-спектров. Количество диеновых конъюгатов и кетодиенов рассчитывали из соотношений оптической плотности соответствующих максимумов полос поглощения в УФ-спектрах лецитина и его смесей с ионами меди. Процессы окисления липидов лецитина оценивали по накоплению продуктов окисления, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой.

Показано, что в зависимости от состава липидов липосом и их степени окисленности эффект воздействия ионов меди существенно различается. При $[\text{Cu}^{2+}] \geq 1 \cdot 10^{-5}$ М медь усиливает интенсивность процессов перекисного окисления липидов. Образование комплексов ионов меди с фосфолипидами лецитина обуславливает разный масштаб и направленность изменения содержания диеновых конъюгатов и кетодиенов в зависимости от исходной степени окисленности липосом лецитина. Это позволяет предполагать, что влияние относительно высоких концентраций ионов меди в водной среде на регуляцию процессов окисления является основой их токсичности для биологических объектов.

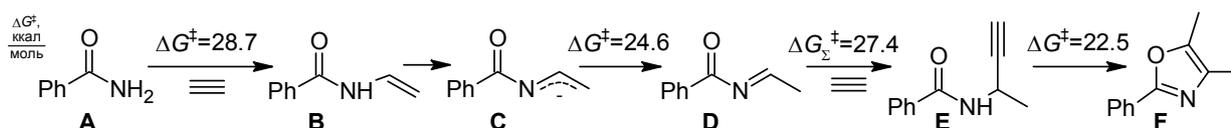
Работа выполнена в рамках госзадания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН № 44.4 (регистрационный номер 0084-2019-0014).

Квантовохимическое моделирование механизма сборки 4,5-диметил-2-фенилоксазола из бензамида и ацетилена в среде KOH/MeOH/DMSO

Бобков А.С., Витковская Н.М.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Недавно сотрудниками Иркутского института химии им А.Е. Фаворского СО РАН под руководством акад. Б. А. Трофимова открыта реакция образования оксазолов из амидов и ацетилена в суперосновной среде KOH/MeOH/DMSO (90°C, 2ч.) Проведено квантовохимическое (B2PLYP-D3/6-311+G**//V3LYP/6-31+G*) моделирование механизма сборки 4,5-диметил-2-фенилоксазола с непосредственным включением в расчёт суперосновного центра KOH·5DMSO и молекулы метанола.

Показано, что реализуется последовательность четырёх основных реакций. Выступая в качестве электрофила, молекула ацетилена на первой стадии присоединяет бензамид **A** с энергией активации $\Delta G^\ddagger=28.7$ ккал/моль. Виниламид **B** путём 1,3-прототропной перегруппировки изомеризуется в менее устойчивый на 3.5 ккал/моль имин **D**. Высокий барьер изомеризации $\Delta G^\ddagger=24.6$ ккал/моль объясняется образованием промежуточного стабильного делокализованного аниона **C**, протонирование которого невыгодно. Вторая молекула ацетилена, проявляя нуклеофильные свойства, в виде этинид-иона присоединяется к имину **D** с результирующим барьером $\Delta G_\Sigma^\ddagger=27.4$ ккал/моль, отсчитанным от **C**. Циклизация пропаргиламида **E** с дальнейшей прототропной перегруппировкой характеризуется энергией активации $\Delta G^\ddagger=22.5$ ккал/моль и приводит к оксазолу **F**. Нами также был рассмотрен альтернативный механизм с изомеризацией пропаргиламида **E** в аллениламид и дальнейшей циклизацией, однако такой маршрут оказался кинетически менее предпочтительным $\Delta G^\ddagger=26.6$ ккал/моль.



Реакционный маршрут включает две высокобарьерные стадии: винилирование амида **A** ($\Delta G^\ddagger=28.7$ ккал/моль) и образование пропаргиламида **E** ($\Delta G^\ddagger=27.4$ ккал/моль), что согласуется с повышенной температурой реакции (90°C). Виниламид **B** экспериментально фиксируется благодаря значительной стабильности аниона **C**, который при нейтрализации реакционной смеси протонируется в более выгодный по сравнению с имином **D** интермедиат **B**.

Исследование выполнено в рамках гранта Минобрнауки РФ FZZE-2024-0002.

Наноструктуры благородных металлов как сенсоры для детекции биомолекул

Буглак А.А.¹, Помогаев В.А.^{1,2}, Сыч Т.С.¹, Кононов А.И.¹

1. СПбГУ, Санкт-Петербург

2. ТГУ, Томск

В последние годы кластеры серебра и золота активно используются в биокатализе, наносенсорике, биоимиджинге и т.д. Чувствительность кластеров к молекулярному окружению открывают возможности их применения для детекции различных аналитов. Мы исследовали физико-химические свойства и фотонику металлических наночастиц и нанокластеров. Последние часто обладают интенсивной люминесценцией и способны менять свои оптические свойства вместе с изменением окружения.

Для понимания природы взаимодействия кластеров и биополимерных матриц проведено *in silico* моделирование взаимодействий кластеров и низкомолекулярных соединений: азотистых оснований и аминокислот. Показано, что цистеин наиболее активно вступает в реакцию с серебром и золотом и, как следствие, цистеиновые остатки в составе белков стабилизируют кластеры в белковых матрицах. Помимо цистеина благородные металлы активно взаимодействуют с депротонированными тирозином, глутаминовой и аспарагиновой кислотами.

Также важно было экспериментально исследовать взаимодействие кластеров с низкомолекулярными лигандами. Для этого подробно исследованы комплексы Ag и ДОФА, Au и птерина. Показано, что возможна детекция аналитов как на основании колориметрии и флуоресцентной спектроскопии, так и с применением Рамановского рассеяния.

Работа поддержана Российским Научным Фондом, грант № 20-73-10029.

Многоцветные флуоресцентные фотопереключаемые системы на основе фотохромов

Будыка М.Ф.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Флуоресцентные фотопереключаемые системы (ФФПС), основанные на фотохромах, соединенных с флуорофорами, способны под действием света обратимо менять флуоресцентные свойства и являются перспективными вследствие их потенциального применения в оптоэлектронике для записи и хранения данных, в качестве люминесцентных зондов для биоимиджинга, в микроскопии сверхвысокого разрешения и технологии защиты от подделок. ФФПС могут быть одноцветными и многоцветными.

Одноцветные ФФПС делятся на два класса: однокомпонентные системы, когда один из изомеров фотохрома обладает собственными флуоресцентными свойствами (например, мероцианин), и двухкомпонентные системы, содержащие смесь фотохрома и флуорофора, когда один из изомеров фотохрома тушит излучение флуорофора по механизму переноса энергии и/или электрона. Одноцветные двухкомпонентные ФФПС реализованы в большинстве существующих флуоро-фотохромных материалов для хранения информации, но они обеспечивают только два различных состояния – включено или выключено.

Более перспективными являются многоцветные ФФПС, которые также можно разделить на два разных типа в зависимости от характера изменения флуоресценции под действием света. В ФФПС с цветовой корреляцией одно излучение выключается при облучении светом, а другое одновременно включается; в цветоспецифических ФФПС одно излучение включается и выключается при облучении светом, а другое остается неизменным, рис. 1.

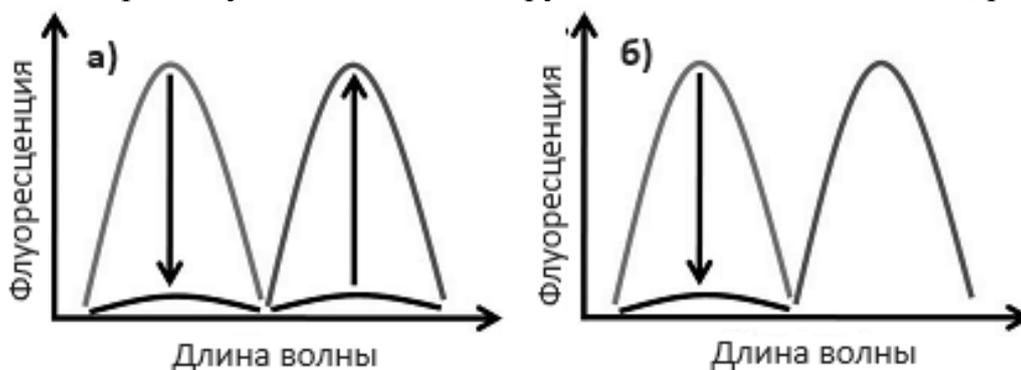


Рис. 1. Спектры излучения: а) ФФПС с цветовой корреляцией, б) цветоспецифическая ФФПС.

В докладе будут рассмотрены примеры ФФПС разного типа. При использовании в качестве молекулярных логических вентилях, многоцветные ФФПС имеют дополнительный канал считывания информации.

Работа выполнена по теме государственного задания № 124013000686-3.

Композиционные материалы на основе частично кристаллического полиимида для FDM-печати

*Ваганов Г.В., Поляков И.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М., Попова Е.Н.,
Юдин В.Е., Нащекина Ю.А.*
ИВС РАН, Санкт-Петербург

Аддитивные технологии широко используются во многих областях, в том числе в аэрокосмической, медицинской, электронной, архитектурной, пищевой и автомобильной промышленности. Наиболее распространенной аддитивной технологией при создании трехмерных полимерных моделей является послойная печать расплавленной полимерной нитью - Fused Deposition Modeling (FDM). Одной из главных проблем FDM-печати являются невысокие механические характеристики изделий по сравнению с традиционными методами производства, что может мешать их применению в качестве функциональных высоконагружаемых изделий. Использование высокоэффективных термостойких термопластов является более перспективным для улучшения характеристик напечатанных образцов. Среди высокоэффективных термопластичных материалов стоит обратить внимание на полиимиды, которые известны отличными механическими характеристиками, термостойкостью и стойкостью к различным химическим и физическим воздействиям. Использование полиимидов, особенно частично кристаллических, и композитов на их основе может значительно расширить области применения FDM-печати.

В данной работе был использован частично-кристаллический полиимид Р-ОДФО, синтезированный в ИВС РАН, на основе диангида P (1,3 -бис (3,3', 4,4'-дикарбоксифеноксид) бензол) и диамина ОДФО (4,4'-бис (4''-аминофеноксид) дифенил). В качестве наполнителей были использованы углеродные наночастицы, а также дискретные углеродные волокна Umatex (Россия) с диаметром ~7мкм и длиной ~7мм.

Образцы для исследования были получены на экспериментальной установке для FDM-печати высокотермостойкими пластиками. Исследования механических свойств показали, что введение углеродных нановолокон не влияет на прочность и модуль, однако значительно увеличивает деформацию до разрушения напечатанного образца. Введение же армирующих углеродных волокон микронного размера увеличивает прочность и модуль напечатанных образцов. Таким образом, варьируя различными наполнителями можно добиваться необходимых деформационно-прочностных характеристик напечатанных изделий.

Работа выполнена в рамках государственного задания (рег. №124013000726-6 «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий»)

Формирование катионных ультрадеформируемых липосом как эффективная стратегия терапии болезни Альцгеймера

Васильева Л.А.¹, Гайнанова Г.А.^{1,2}, Каримова Т.Р.¹, Романова Э.А.¹,
Кузнецов Д.М.¹, Валеева Ф.Г.¹, Беляев Г.П.¹, Любина А.П.¹, Зуева И.В.¹,
Бахтияров Д.И.², Волошина А.Д.¹, Петров К.А.¹, Галкина И.В.², Захарова Л.Я.¹

1. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань

2. Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань

Непрерывное развитие супрамолекулярной химии вывело медицину, в частности область доставки лекарств, на качественно новый уровень. На сегодняшний день существует широкий ряд наноконтейнеров, которые можно классифицировать по природе и назначению. Среди многообразия систем доставки лекарств липосомы зарекомендовали себя как эффективные, универсальные и биосовместимые наноконтейнеры. Однако они не лишены недостатков, среди которых выделяют отсутствие специфичности действия и низкую способность к преодолению биологических барьеров. В связи с этим было сформировано актуальное направление, включающее нековалентную модификацию липидных наноконтейнеров поверхностно-активными веществами (ПАВ), что привело к появлению новых поколений везикулярных систем, в том числе ультрадеформируемых липосом (трансферсом). Целью настоящей работы является создание мультитаргетных наноконтейнеров для лечения болезни Альцгеймера с учетом различных гипотез этиологии данного заболевания. Поэтому в рамках работы были сформированы трансферсомы, модифицированные катионными изотиурониевыми ПАВ, с двойной загрузкой субстратов, а именно антиоксиданта α -токоферола и ингибитора ацетилхолинэстеразы донепезила гидрохлорида. Исследования проведены в двух направлениях: (i) определение физико-химических характеристик наноконтейнеров, включая гидродинамический диаметр, морфологию, дзета-потенциал, эффективность инкапсулирования и загрузки, скорость высвобождения и стабильность при хранении; (ii) *in vitro* и *in vivo* оценка токсичности наноконтейнеров, способности проникать в головной мозг лабораторных животных при интраназальном введении и ингибировать ацетилхолинэстеразу мозга. После многостадийной оптимизации состава формулировки были проведены *in vivo* эксперименты по определению способности трансферсом восстанавливать когнитивные функции трансгенных мышей с моделью болезни Альцгеймера и уменьшать количество бета-амилоидных бляшек в головном мозге.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00301, <https://rscf.ru/project/24-13-00301/>

Зависимость свойств внешней мембраны *Mycobacterium tuberculosis* от состава, температуры и конформационной упаковки. Молекулярно-динамическое исследование

Васянкин А.В.¹, Стешин И.С.¹, Пантелеев С.В.¹, Широкова Е.А.¹, Рожков А.В.¹, Лившиц Г.Д.¹, Савинцева Л.А.¹, Авдошин А.А.¹, Радченко Е.В.^{1,2}, Игнатов С.К.¹, Палюлин В.А.^{1,2}

1. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Появление штаммов туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью представляет собой серьезную проблему для современной медицины. Разработку новых противотуберкулезных препаратов затрудняет низкая проницаемость многих активных соединений через плотную внешнюю мембрану (ВМ) клеточной стенки *Mycobacterium tuberculosis*, образованную производными миколовых кислот (МК). Низкая проницаемость соединений через ВМ обусловлена, вероятно, изменением конформаций и упаковки молекул МК в зависимости от внешних условий и соотношения компонентов ВМ, синтезируемых микобактерией. В настоящей работе методом классической молекулярной динамики были исследованы физико-химические свойства мембраны при различной упаковке молекул в ней и различных соотношениях компонентов. Изучено влияние температуры на изменения структуры, упорядоченности и молекулярной подвижности мембран различного химического и конформационного состава. Методом РМФ определены профили свободной энергии, соответствующие барьерам активации при пассивном транспорте ряда известных антибиотиков и перспективных активных молекул через мембраны различного химического и конформационного состава, плотности, толщины и состояния ионизации. Получены кинетические параметры температурно-зависимых изменений коэффициентов самодиффузии МА, а также характеристические времена изменения структуры и особенности фазовых переходов, происходящих в широком диапазоне повышенных температур. На основе полученных данных построены модели линейной регрессии, позволяющие оценить проницаемость мембраны для перспективных лекарственных соединений на основе физико-химических параметров диффундирующих молекул, в частности липофильности и молекулярной поляризуемости.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» ННГУ (проект Н-473-99) с использованием СК ННГУ «Лобачевский» и программы ННГУ «Мобильность».

Малослойный графен: СВС синтез, вызовы, применение

Возняковский А.П.¹, Возняковский А.А.²

1. ФГБУ «НИИСК», Санкт-Петербург
2. ФТИ РАН, Санкт-Петербург

К настоящему времени стало понятно, что хотя в литературе графен охарактеризован многими методами, но класс химических соединений, к которому можно отнести этот уникальный материал, не определен. Это связано с тем, что размер частицы графена атомистический в латеральном измерении и мезоскопический в планарных измерениях. Кроме того, дефектность структуры графена – вакансионные и/или Стоуна-Уэлса приводит к тому, что его молекула не имеет строго определенной формы, как, например, фуллерены или нанотрубки. Притом, что графен может быть получен путём сборки «снизу-вверх» из неких примитивов (мономеров), он также может быть получен и по методике «сверху-виз» - эксфолиацией из природного графита уже сформированных частиц графенов. Таким образом, как разнообразие методик синтеза, так и разнообразие прекурсоров синтеза графена неизбежно приводит к разнообразию материалов, объединенных общим названием «графен», но существенно различающихся по комплексу морфометрических параметров: латеральными и планарными размерами, дефектностью, терминальными или планарными функциональными группами. Соответственно, имеющееся многообразие графеновых структур не позволяет получать воспроизводимые результаты при проведении межлабораторных исследований, что серьезно затрудняет их внедрение в реальное материаловедение и делает настоятельно необходимым выбор методик синтеза в качестве стандартных. При этом важно учитывать, что важным фактором, определяющим перспективность масштабирования как известных, так и вновь разрабатываемых методик синтеза графена является их соответствие современным жестким экологическим требованиям.

Нами предложена методика получения малослойных графенов, основанная на карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в полной мере отвечающая этим требованиям. Методика позволяет утилизировать отходы лесоперерабатывающей и деревоперерабатывающей промышленности с получением продукта с высокой добавленной стоимостью – малослойного графена (МГ).

В ходе выполнения работы продемонстрировано, что полученные МГ характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим токсинам - микотоксинам (Т2, афлотоксин, STE) и радионуклидам (U238, Ra226, Th232). При этом специфика пористой структуры МГ обеспечивает высокий процент (до 98-98%) необратимой сорбции.

Влияние полимерной матрицы на механизм и кинетику термических превращений энергетических конденсированных композиций

Волкова Н.Н., Заславский Г.Е., Джалмуханова А.С., Яновский Л.С.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Выполнен термогравиметрический анализ (ТГА) энергетических композиций, различающихся природой полимерного связующего. Результаты исследования показали, что характер термического разложения энергетических составов в вакууме существенно зависит от химических и физических свойств полимерной матрицы. Анализ ИК-спектров твердых продуктов термического превращения энергетического соединения – высокоазотистого гетероцикла **1** – показал, что в интервале температур 190 – 220°C конкурируют два процесса – сублимация, в результате которой и происходит основное уменьшение массы образца, и трехмерная полимеризация. Смена изопренового каучука (СКИ-3) в качестве связующего на полиуретановый эластомер изменяет и характер ТГА-кривых бинарных композиций энергетического соединения **1** – связующее: интенсивное разложение происходит при более низких температурах (рис. 1 и 2). При достижении глубины разложения $\eta = 0.4$ происходит замедление распада, по-видимому, из-за образования каркасных структур в результате параллельно протекающих процессов полимеризации. Отличительной чертой термического превращения состава с СКИ-3 является взрывной характер термораспада композиции при 170°C (рис. 1).

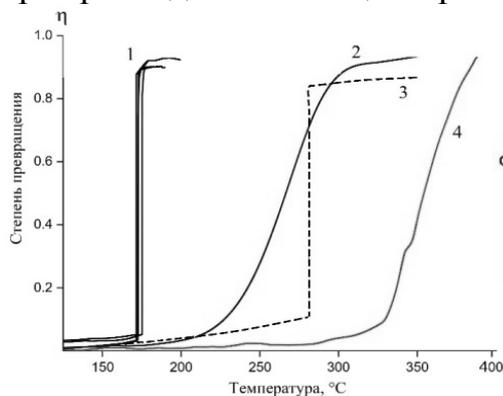


Рис. 1.

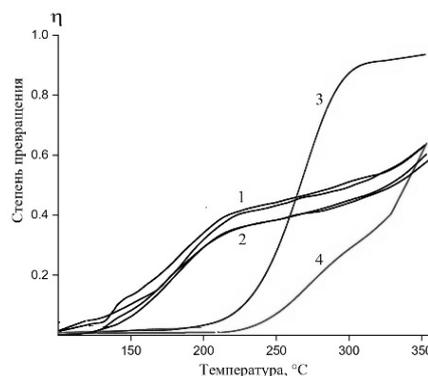


Рис. 2.

Рис. 1. ТГА разложения связующего СКИ-3 (4); гетероцикла **1** в виде порошка (2) и прессованной таблетки (3); составов из гетероцикла **1** и СКИ-3 (1);

Рис. 2. ТГА разложения полиуретанового связующего (4); гетероцикла **1** (3); составов из гетероцикла **1** и полиуретана (1, 2). Скорость линейного нагрева 3 град/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по Соглашению от 24.04.2024 г. № 075-15-2024-543.

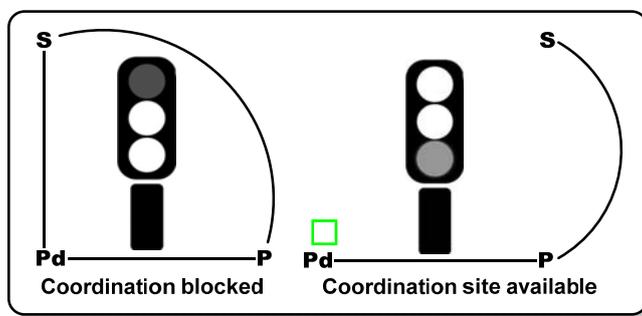
Гемилабильные *P,S*-бидентатные лиганды в координации и асимметрическом катализе с участием палладия

Гаврилов К.Н.¹, Зимарев В.С.^{1,2}, Гулюкина Н.С.^{1,2}

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

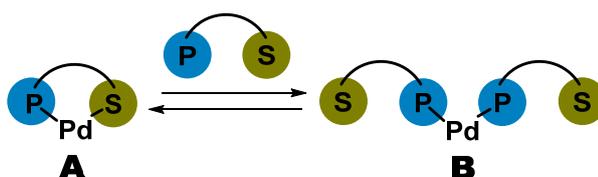
2. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Существенной особенностью гемилабильных лигандов является наличие, по крайней мере, одного лабильного донорного центра *Z*, в то время как другой донорный центр *D* остается прочно связанным с металлом (в частности, *Z* = *S*, *D* = *P*). Лабильность, приводящая к обратимой диссоциации *Z*, обеспечивает в ходе реакции избирательное открытие координационной вакансии, «замаскированной» в структуре основного состояния, и способствует формированию и стабилизации реакционноспособных интермедиатов.



Было установлено, что *P,S*-бидентатные лиганды не всегда формируют стабильные металлохелаты, но могут демонстрировать гемилабильные свойства в ходе конкуренции атома серы с внешним донорным лигандом, например, хлоридным, за место в координационной сфере металла. Такие процессы конкуренции зависят от природы центрального атома (иона)-комплексообразователя и окружающих лигандов и подавляются при удалении внешнего донорного лиганда. Это открывает новые возможности в асимметрическом катализе.

На примере реакций Pd-катализируемого аллилирования показано, что знак и величина асимметрической индукции являются функцией мольного отношения *L*/Pd, поскольку в интервале его значений от 1 до 2 имеет место формирование в разных соотношениях каталитически активных частиц **A** и **B**, обладающих различной активностью и энантиоселективностью.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

Взаимодействие с подложкой и локальная неоднородность адсорбционных свойств единичных нанесенных наночастиц металлов

Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Тастайбек Д.Т., Игнатьева П.К., Гришин М.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлены различия в адсорбционных свойствах центральной и периферийной областей нанесенных на высокоориентированный пиrolитический графит (ВОПГ) наночастиц золота, никеля платины и палладия при взаимодействии с некоторыми газами.

Продемонстрировано, что H_2 хемосорбируется на наночастицах золота, причем заполнение адсорбатом поверхности наночастиц начинается с периферийной области у границы графит-золото. И только при экспозициях 2000 Ленгмюр и более полностью покрываются слоем хемосорбированного водорода. Экспозиция в O_2 предварительно покрытых хемосорбированным водородом наночастиц золота, приводит к хемосорбции кислорода на поверхности частиц, причем заполнение также начинается с периферийной области с последующим заполнением всей поверхности с увеличением экспозиции. С течением времени в условиях сверхвысокого вакуума из центральной области наночастиц происходит десорбция продуктов взаимодействия водорода и кислорода, в то время как в периферийной области наночастиц десорбции не фиксируется. Различие локальных свойств областей наночастиц обусловлено разной энергией связи водорода с золотом в центральной и периферийной областях, что обусловлено взаимодействием золота с подложкой.

Установлено, что после небольшой экспозиции наночастиц никеля, нанесенных на поверхность ВОПГ, в кислороде (50 Л) в центральной области наночастицы, формируется участок окисленной поверхности, в то время как область интерфейса остается полностью свободной от оксида. В противоположность никелю, экспозиция наночастиц палладия, нанесенных на ВОПГ, в O_2 (50 Л) приводит к образованию на периферийной области наночастиц тонкого нестехиометрического оксида, в то время, как центральная область остается неокисленной.

Продемонстрировано, что восстановление окисленных наночастиц платины в H_2 и CO начинается с вершины наночастицы за счет меньшей прочности связи между платиной и кислородом на вершине частицы. При экспозициях менее 100 Л восстанавливается только центральная область наночастиц

Такие отличия в локальных адсорбционных свойствах центральной и периферийной областей наночастиц обусловлены влиянием подложки на атомное строение и электронную структуру нанесенных наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20010)

Стимул-чувствительные полимеры медицинского назначения — «нестандартные» способы синтеза и исследования

Голубева Е.Н.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет г. Москва,
2. Институт регенеративной медицины, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, г. Москва

Стимул-чувствительные, в том числе термочувствительные полимеры находят широкое применение в медицине как средства доставки лекарств, в протезировании, в тканевой инженерии и др. Высокие требования к чистоте медицинских полимеров, в том числе к содержанию примесей мономеров, катализаторов и органических растворителей, определяют актуальность поиска новых подходов к их синтезу. Одним из таких подходов является использование сверхкритических флюидных растворителей, прежде всего сверхкритического диоксида углерода (scCO_2), который не только удаляется после окончания синтеза путем сброса давления, но и позволяет регулировать характеристики получаемого полимера за счет изменения свойств флюида, в том числе его растворяющей способности, путем варьирования параметров состояния. В докладе будут рассмотрены имеющиеся данные и перспективы получения наиболее распространенных термочувствительных полимеров: поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) и его сополимеров в среде scCO_2 .

Медицинское применение термочувствительных полимеров основано на способности полимерных цепей в водных растворах и гелях коллапсировать с образованием глобул или структурных неоднородностей. В качестве перспективного, но на данный момент редко используемого подхода для установления закономерностей этого процесса может быть использован метод электронного парамагнитного резонанса в рамках методик спиновой метки и спинового зонда, позволяющий устанавливать свойства неоднородностей на микроуровне. Показано, что неоднородности нанометрового размера в ПНИПАМ и его сополимерах образуются ниже нижней критической температуры растворения (НКТР), измеряемой методами турбидиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полимерные глобулы могут иметь статический характер, как в случае гомополимера ПНИПАМ, и не выпускать захваченные молекулы зонда, моделирующего поведение инкапсулированного лекарства, тогда как глобулы сополимеров могут обмениваться содержимым с окружающей средой. Методом спиновой метки показано, что взаимодействие ПНИПАМ с белками приводит к стимуляции процессов коллапсирования полимерных цепей в области НКТР, но не влияет на образование глобул в других условиях.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (грант 24-23-00196).

Устройство и принцип работы уникальных белковых сверхструктур, образуемых циповирусами

Голушко И.Ю.,¹ Коневцова О.В.,¹ Подгорник Р.,² Рошаль С.Б.¹

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Школа физических наук, Китайская академия наук, Пекин

Циповирусы обладают уникальным механизмом защиты генетического материала – их геном упакован в икосаэдрическую белковую оболочку, которая встроена во внешнюю плотную матрицу из белка полиэдрина. Попадая в среду с высоким рН, кристаллы полиэдрина разрушаются, позволяя находящимся внутри вирусам заражать клетки.

Используя теорию симметрии и данные из Protein Data Bank, мы предложили первую детальную модель сверхструктуры циповируса (см. Рис. 1а,б). Благодаря построенной структурной модели мы смогли предложить электростатический механизм, запускающий разборку кристаллов полиэдрина. Разработанная модель показывает, что в щелочной среде общий отрицательный электростатический заряд молекул полиэдрина растет, что приводит к увеличению электростатической энергии кристаллов и запускает их разборку, а также ослабляет связь между белками полиэдрина и белками капсида [2]. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых средств адресной доставки лекарств на основе наноконтейнеров из полиэдрина.

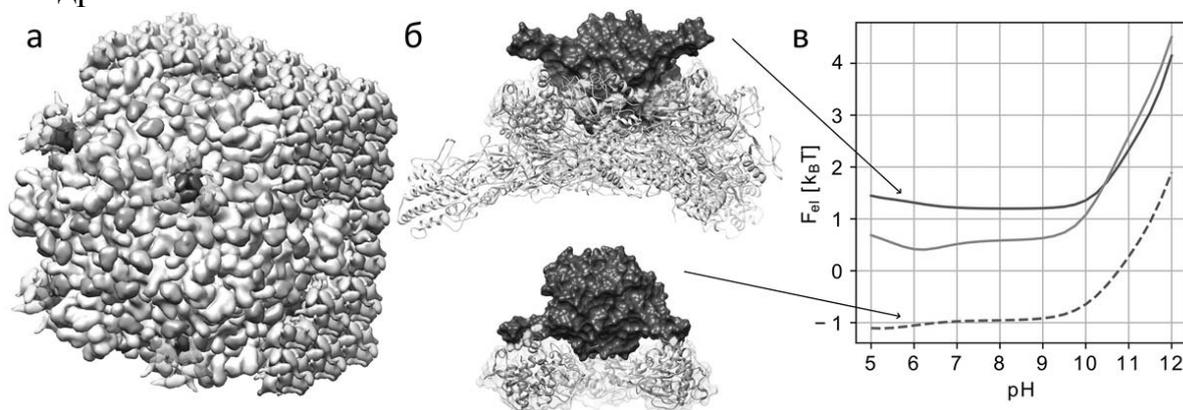


Рис. 1 Модель сверхструктуры циповируса. а) Капсид, встроенный в кластер из белка полиэдрина (показан зеленым цветом). б) Взаимодействие тримеров полиэдрина с белками капсида, находящимися вокруг осей третьего порядка. в) Энергия электростатического взаимодействия тримера с капсидом циповируса (красные линии) и другими тримерами в кристалле полиэдрина (зеленая линия) как функции рН окружающей среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00105, <https://rscf.ru/project/22-12-00105/>

1. F. Coulibaly, *Advanced Virus Research*. (105), 275-335.

2. O. V. Konevtsova, I. Y. Golushko, R. Podgornik and S. B. Rochal, *Nanoscale Adv.*, 2023, 5(16), 4140-4148.

Высокотемпературный синтез МАХ-фаз $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ и исследование механизма их взаимодействия с расплавами системы медь-алюминий.

Горшков В.А.¹, Жевненко С.Н.²

1. ФГБУН ИСМАН, г. Черноголовка
2. ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС», г. Москва

МАХ-фазы переходных металлов обладают необычной комбинацией свойств как металлов, так и керамики, делающих их перспективными для работы в экстремальных условиях. Одним из способов их получения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, не требующий энергозатрат и обладающий высокой производительностью и экологической чистотой.

В настоящей работе изучены закономерности высокотемпературного синтеза МАХ-фаз при горении смесей термитного типа, состоящих из порошков оксидов марганца (IV, II), хрома (III) и кальция (IV) с алюминием и углеродом. Синтезы проводили в СВС-реакторе при давлении аргона $P = 5\text{ МПа}$. Показано что, варьируя состав исходных смесей можно существенным образом влиять на параметры синтеза (прирост давления, скорость горения, величину разброса и полноту выхода целевого продукта), а также - фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов. Процесс горения изучали с помощью видеокамеры. Были синтезированы МАХ-фазы в системе $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, при $x=0; 0,05; 0,15$ и $0,3$. При $x = 0,5$ в конечном продукте МАХ-фазы не обнаружено.

Эксперименты по исследованию механизма взаимодействия полученных МАХ-фаз $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с расплавами системы Al-Cu проводили в вакууме 10^{-3} Па. Наблюдение за поведением капли расплава на поверхности пористых МАХ-фаз производили с помощью скоростной видео и термовизионных камер.

Было показано, что чистый алюминий при высоких температурах равномерно растворяет МАХ-фазу, не смачивая ее и не впитываясь в пористое пространство. Взаимодействие с расплавом чистой меди приводит к распаду МАХ-фаз и образованию жесткого каркаса из карбида хрома, пропитанного бронзой Cu - (Al, Cr). Варьируя содержание алюминия в меди, можно предотвратить полный распад МАХ-фазы, при этом произвести пропитку и спайку порошка фазы, получив механически прочный материал. Также была изучена кинетика пропитывания расплавом Al + 30 at. % Cu и оценена энергия активации этого процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-19-00657

Исследование кинетики распада железонитрозильного комплекса методом главных компонент

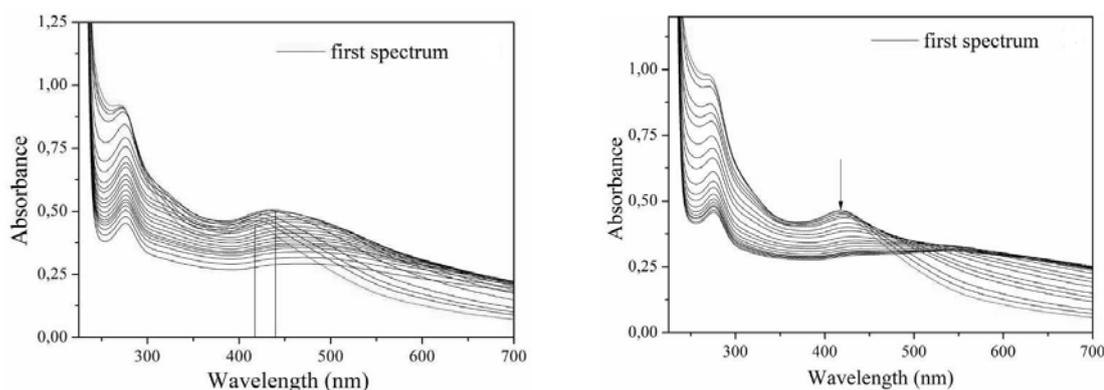
Евдокимов П.П.², Покидова О.В.¹, Горячев Н.С.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Оксид азота (NO) — важное сигнальное соединение, регулирующее различные физиологические процессы. Среди известных в настоящее время доноров NO особое место занимают нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами.[1]

Скорость и стадии распада являются важной информацией для понимания стабильности и скорости выделения NO. Основная проблема при исследовании распада комплекса состоит в отсутствии информации о спектрах поглощения промежуточных продуктов. Для анализа кинетики распада по спектрам поглощения нами был использован метод главных компонент, который давно используется в спектральных измерениях.



В работе изучались кинетики распада нитрозильного комплекса железа с 3,4-дихлортиофенольными лигандами в аэробных и анаэробных условиях представленных в работе[1]. Проведя анализ спектральной кинетики, были выявлены спектры основных промежуточных состояний и рассчитаны скорости перехода между ними в рамках системы простых последовательных необратимых реакций. Данная модель является первым приближением для изучения системы и может являться начальным этапом при исследовании спектральной кинетики.

Исследования выполнены в рамках госзадания (номер госрегистрации 124020500019-2).

Список литературы.

1. Pokidova O.V. et al. A nitrosyl iron complex with 3,4-dichlorothiophenolyl ligands: synthesis, structures and its reactions with targets – carriers of nitrogen oxide (NO) *in vivo* // Dalton Trans. 2023. Vol. 52, № 9. P. 2641–2662.

Пористые каталитические конвертеры в процессах дегидрирования и дегидроциклизации

Грачёв Д.Ю., Федотов А.С., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Каталитические конвертеры, изготовленные на базе модифицированной пористой керамики, представляют собой перспективное направление существенного повышения эффективности важнейших гетерогенно-каталитических процессов основного органического синтеза. К их числу относятся получение водорода, востребованных мономеров и компонентов моторных топлив.

В связи с этим изучение влияния морфологии структуры на особенности протекания химической реакции в каталитических каналах конвертеров представляет собой большой научный и практический интерес. Для этого с применением новейших подходов к получению пористых керамических материалов путём самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и метода пропитки, получен ряд образцов с оригинальным набором характеристик, ключевыми из которых являются пористость, диаметр пор и комбинация активных компонентов.

На полученных конвертерах успешно осуществлены превращения алифатических и алкилароматических углеводородов в ценные производные. В первом случае, в результате дегидроциклизации гексана на платино-оловянной системе получен такой компонент моторных топлив, как метилциклопентан, а во втором дегидрированием этилбензола и кумола на рений-вольфрамсодержащих конвертерах в соответствующие мономеры стирол и альфа-метилстирол.

Кроме того, проведено сравнение с традиционным насыпным слоем катализатора и оценка возможности увеличения производительности реактора путём извлечения ультрачистого водорода непосредственно из зоны реакции на палладийсодержащей мембране.

Благодарности

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

Сtereoхимическое исследование бисиндольных алкалоидов коринант-триптаминового ряда методами квантовой химии

Григорьев Д.А., Семенов В.А., Кривдин Л.Б
ИрИХ СО РАН, Иркутск

При исследовании вновь выделенных природных субстанций, обладающих сложным строением, актуальной является задача установления точной стереохимической структуры. Наиболее надежным методом при этом является рентгеноструктурный анализ. Но, как известно, данный метод имеет ряд трудно выполнимых требований, в частности – достаточное количество материала. По этой причине такие спектральные методы, как, например, ЯМР дают большую свободу действий. Однако, при установлении строения подобных новых соединений нередки случаи ошибочного отнесения значений спектральных параметров, которые зачастую ведут к неточному представлению о конфигурации и/или конформации изучаемых веществ.

В данной работе было продолжено исследование по разработке методологии точного стереохимического установления ассиметрически-насыщенных структур. На уровне DFT были проведены квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C димерных бисиндольных монотерпеновых алкалоидов коринант-триптаминового ряда, проявляющие противомаларийные и противораковые свойства. В результате данного исследования было предложено несколько переприписаний и уточнений набора сигналов ЯМР. Кроме того, в некоторых случаях были восполнены отсутствующие спектральные данные, что позволило провести уточнение некоторых стереохимических особенностей исследуемых соединений. Таким образом, использование комбинации квантово-химических и экспериментальных спектроскопических методов позволяет улучшить точность установления структуры сложных синтетических и природных органических соединений. Это имеет важное значение для дальнейших исследований в области фармацевтики, биохимии и органической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00267).

Случайные вариации стехиометрии кристаллов CrSBr, как причина изменений их магнитных и оптических свойств

Гусенков Д.Л.^{1,2}, Куницына Е.И.¹, Моргунов Р.Б.^{1,2,3}, Чернов А.И.³

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. ПМГМУ им. Сеченова, Москва

3. Российский квантовый центр, Сколково, Москва

Слоистый кристалл CrSBr – представитель Ван-дер-Ваальсовых структур, обладает относительно высокой температурой Нееля ($T_N = 132$ K), высокой стабильностью в окружающей среде и полупроводниковыми свойствами. Обменные взаимодействия выстраивают ферромагнитную ориентацию атомов внутри слоев, при этом соседние слои между собой упорядочены антиферромагнитно. Магнитные и электрические свойства весьма чувствительны к межатомному расстоянию и небольшим деформациям. Понимание того, как структурные модификации CrSBr повлияют на магнитные свойства, позволит создавать новые материалы в классе переходных металлов с заданными магнито-электрическими и магнито-оптическими свойствами.

Были получены температурные и полевые зависимости магнитного момента образца CrSBr. Данные подтвердили метамагнетизм (сочетание ферро- и антиферромагнитного порядка).

Для подтверждения химического состава образца были проведены рамановская спектроскопия, рентген флуоресцентный анализ (XRF) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). С помощью рамановской спектроскопии были выделены нормальная и ортогональная ориентации образца. XRF и EDX указали на снижение процентного содержания брома в образце по сравнению с заявленным в коммерческих образцах. Подобные эффекты наблюдались в статье [1], посвященной частичному замещению брома на хлор. Влияние химического состава на магнитные свойства обсуждаются в работе.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии № 124013100858-3.

1. E. Telford et al, Designing Magnetic Properties in CrSBr through Hydrostatic Pressure and Ligand Substitution, *Advanced Physics Research* 2023, 2: 2300036, DOI:10.1002/apxr.202300036.

Гармоники магнитной восприимчивости моно-ионного комплекса Co(II) в парамагнитной области выше температуры Нееля

Дворецкая Е.В., Моргунов Р.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Интерес к одномолекулярным (SMM) и одноионным (SIM) магнитам, способным сохранять намагниченность внутри одной молекулы или иона, растет в связи с их потенциальным использованием в квантовых вычислениях. Исследование линейной восприимчивости к переменному полю является стандартным подходом к определению магнетизма SMM и SIM. Однако SIM может проявлять необычные магнитные свойства при низких температурах, подобные тем, которые наблюдаются в спиновых стеклах [1,2].

Исследование моноионных комплексов на основе ионов Co(II) позволяет выявить особенности их магнитных свойств при низких температурах. В работе идентифицированы вторая и третья гармоники магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 2 до 4 К, что несколько выше температуры Нееля. Максимальные значения второй и третьей гармоник были зафиксированы на частоте около 1 Нз и в поле 1 кОе и 3.2 кОе.

Наличие 2-ой и 3-ей нелинейных гармоник магнитной восприимчивости свидетельствует о межионных обменных взаимодействиях. Наиболее вероятная причина отклонения полевых зависимостей намагниченности от функции Бриллюэна при низких температурах – возникновение спиновых корреляций, которое не приводит к дальнему порядку вплоть до самой низкой температуры 2 К, используемой в наших экспериментах.

Анализ частотных зависимостей магнитной восприимчивости от поля и температуры показал, что нелинейные эффекты связаны с образованием состояния спинового стекла при низких температурах. В этом состоянии дальний спиновый порядок отсутствует, но имеются кластеры спинов в состоянии спинового стекла. Состояние спинового стекла в сочетании с ионом Co(II) с высокой магнитной анизотропией необычно тем, что обменное взаимодействие существенно меньше энергии одноионной анизотропии.

Работа выполнена при поддержке программы ФИЦ «Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН» 124013100858-3.

1. M. Mito, M. Ogawa, H. Deguchi, et al., Journal of the Physical Society of Japan 81, 064716 (2012).
2. M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta, et al., Journal of the Physical Society of Japan 84, 104707 (2015).

Люминесцентные нановолокнистые композитные материалы на основе фторопласта и перовскитных наночастиц

Демина П.А.¹, Кожевников И.О.¹, Неплох В.В.², Сердобинцев А.А.¹

1. СГУ, г. Саратов

2. СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, г. Санкт-Петербург

Нанокристаллы перовскита с формулой CsPbX_3 (где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) обладают узким спектром люминесценции и высоким квантовым выходом, что делает их потенциально полезными в различных областях, включая лазеры, светодиоды, концентраторы света, фотодетекторы, солнечные элементы, подсветки дисплеев и другие. При всем при том эти структуры очень чувствительны к влажности и окружающей атмосфере, что приводит к их быстрой деградации и, как следствие, изменению их люминесцентных свойств. Поэтому для сохранения этих характеристик рационально инкапсулировать данные наночастицы в защитные полимерные материалы для интеграции с различными источниками света. Важно отметить, что размер нанокристалла (приблизительно 5–10 нм в диаметре) обеспечивает превосходные оптические свойства. Однако при агломерации эффективность их теряется, поэтому инкапсулянт должен обеспечивать равномерную дисперсию массива наночастиц. Вместе с тем дополнительной целью является разработка простой и удобной методики синтеза перовскитных наночастиц, обеспечивающей формирование непосредственно самих наноразмерных частиц и их одновременную инкапсуляцию.

В данном исследовании с использованием метода электроформования были получены люминесцентные материалы на основе фторопласта и наночастиц перовскита состава CsPbBr_3 , синтезированные из предварительно введенных в формовочный раствор прекурсоров. Показано, что наночастицы CsPbBr_3 успешно инкапсулируются в гидрофобные волокна с диаметром 0.6 ± 0.1 мкм. Установлено, что яркая люминесценция на длине волны 508–510 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм) сохраняется по крайней мере 9 месяцев, что демонстрирует стабильность материала к воздействию внешних факторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00481, <https://rscf.ru/project/24-23-00481/>.

Супертушение ароматических аминокислот в присутствии наночастиц родия

Демшикевич Е.А., Зозуля А.С., Зюбин А.Ю., Самусев И.Г.
Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
г. Калининград

Флуоресцентная спектроскопия активно применяется для изучения структуры и динамики белков и других биологических макромолекул [1]. Собственная флуоресценция белков обусловлена наличием ароматических аминокислот, а именно: тирозин, триптофан, и фенилаланин (Phe) [2]. Оптическая активность данных ароматических аминокислот давно привлекает ученых и активно используется для изучения агрегации и конформации белков. Также Trp, Tyr и Phe, являются внутренними флуоресцентными зондами конформации, динамики и межмолекулярных взаимодействий белка.

Активно развиваются и публикуются исследования применения металлических поверхностей и частиц для исследования зависимости интенсивности флуоресценции. Благородные металлы родий и платина все больше привлекают внимание научных групп. Такие металлы считаются перспективными для данного направления благодаря своим характеристикам, а именно устойчивостью к окружающим условиям и отсутствием оксидной пленки, способностью к генерации плазмонного резонанса в ультрафиолетовой области. В таком случае вопросы, связанные с исследованием флуоресценции ароматических аминокислот с использованием родия являются актуальными.

В рамках работы были синтезированы родиевые наночастицы (RhNPs) со средним гидродинамическим радиусом 53 нм и максимумом плазмонного поглощения около длины волны 220 нм. Синтезированные наночастицы были использованы для исследования зависимости интенсивности флуоресценции ароматических аминокислот от концентрации RhNPs. Измерены времена жизни и получены спектры флуоресценции ароматических аминокислот в присутствии RhNPs. Определено, что тушение в комплексах Trp + RhNPs и Tyr + RhNPs происходит по разному типу.

Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамках Соглашения No 075-02-2024-1430

Литература

1. Basak S., Chattopadhyay K. Studies of protein folding and dynamics using single molecule fluorescence spectroscopy //Physical chemistry chemical physics. – 2014. – Т. 16. – №. 23. – С. 11139-11149
2. Royer C. A. Probing protein folding and conformational transitions with fluorescence//Chemical reviews. – 2006. – Т. 106. – №. 5. – С. 1769-1784.

Пористые пленки поли(оксидифенлен)пиромеллитимида, приготовленные на основе гребнеобразных сополи(уретан-пиромеллитамидокислот)

*Диденко А.Л.¹, Нестерова А.С.¹, Ваганов Г.В.², Анохина Т.С.¹,
Борисов И.Л.¹, Малахов А.О.¹, Кудрявцев В.В.¹*

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИВС РАН, Санкт-Петербург

Ввиду устойчивости поли(оксидифенлен)пиромеллитимида (полиимида промышленной марки ПМ) к действию высоких температур, радиации и стабильности в агрессивных кислых средах и органических растворителях, включая амидные растворители и диметилсульфоксид, представляется целесообразной разработка полиимидных фильтрационных материалов для использования прежде всего в современной фармацевтике. Формирование пористой структуры в целевой полиимидной пленке предполагается осуществить в результате реакции имидизации гребнеобразных производных форполимеров сополи(уретан-пиромеллитимида). В настоящей работе проведена химическая модификация известного хорошо растворимого сополи(уретан-имидного) форполимера – сополи(уретан-амидокислоты), линейного сополимера, содержащего преимущественно амидокислотные звенья. В результате обработки сополи(уретан-амидокислоты) алифатическим полиэфиром, содержащим концевую изоцианатную функцию, синтезировано семейство гребнеобразных сополи(уретан-амидоамидов), содержащих в боковых ответвлениях радикалы алифатического полиэфира. Оптимизированы условия синтеза гребнеобразных производных сополи(уретан-амидокислоты) в растворах в амидных растворителях. Найдены условия высаживания гребнеобразных форполимеров из реакционных растворов и последующего формования сополи(уретан-амидоамидов) пленок с боковыми полиэфирными радикалами. Найдены условия химической имидизации сополи(уретан-амидоимидов) в сополи(уретан-имида), сопровождающейся элиминированием боковых полиэфирных групп и обуславливающей образование полимеров пористой структуры. Найдены условия селективной термодеструкции пористых образцов сополи(уретан-имида) в образцы со структурой полиимида. Оптимизирован размер пор в объеме образующейся пленки со структурой ПМ в зависимости от предыстории ее получения. Полученные в результате проведенного исследования пористые ПМ пленки представляются перспективными в качестве ультрафильтрационных мембран.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

[1] Didenko A. L. et. al.// Membranes and Membrane Technologies, 2024, Vol. 6, No. 1, pp. 43–53. <https://doi.org/10.1134/S2517751624010037>

DFT-моделирование диффузии водорода на гранях Au (111), (100), (110), (211)

Дохликowa Н.В., Доронин С.В., Гришин М.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В работе проведено исследование взаимосвязи электронной структуры различных поверхностей Au и диффузии атомов Н по ним. Диффузия адатомов является следующим после адсорбции [1] этапом поверхностной реакции и вносит свой вклад в химическую активность поверхности.

Для DFT-моделирования использовался программный пакет Quantum Espresso в GGA-PBEsol приближении с поправкой D3. Расчет диффузии между высокосимметричными центрами поверхностей Au(111), (100), (110), (211) проводился с помощью метода NEB.

Согласно исследованию, подповерхностный Н на Au(100) и (111) термодинамически нестабилен и мигрирует на поверхность, тогда как на Au(110) и (211) гранях подповерхностный Н стабилен. Барьеры поверхностной диффузии Н увеличиваются в ряду Au(110) < (111) < (100) < (211). Наличие низкокоординированных Au атомов на пути поверхностной диффузии Н существенно увеличивает барьер диффузии. Анализ зависимости барьеров поверхностной диффузии от электронной структуры атомов Au на соответствующих гранях выявил U-образную зависимость для центров s- и d-зоны. Причина подобной зависимости заключается в заполнении s- и d-зон на различных гранях Au. Полученные результаты говорят о возможности применения центров зон в оценке барьеров поверхностной диффузии.

Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20010. Расчеты проводились с использованием ресурсов МСЦ РАН.

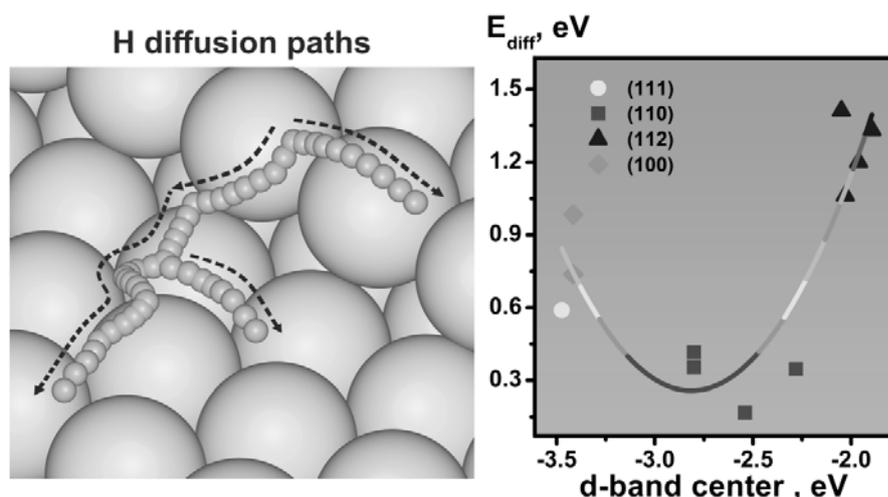


Рис. 1. Пример пути диффузии атома Н по поверхности Au(211) и взаимосвязь барьеров диффузии Н с центрами d-зон ближайших поверхностных атомов Au.

1. S.V. Doronin, N.V. Dohlikova, M.V. Grishin // Molecular Catalysis. - 2022. - V. 529. – P. 112534.

Математическое моделирование кинетики полимеризации олефинов на полицентровом металлоценовом катализаторе

Дубовицкий В.А.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Рассматривается общепринятое в настоящее время описание кинетики каталитической полимеризации Зейдлера-Натта с учётом стадий инициирования, роста и обрыва цепи для семейства разновидностей центров катализа, различающихся кинетическими параметрами элементарных стадий. Это описание приводит к бесконечной системе кинетических дифференциальных уравнений для концентраций полимерных молекул, следствием которой является цепочка конечных замкнутых систем уравнений для моментов распределения по числу звеньев. В настоящее время для численного исследования кинетики полимеризации традиционно используется интегрирование уравнений моментов нулевого и первого порядка в сочетании с постулируемой гипотезой о распределении концентраций полимерных звеньев по вероятностной формуле Флори-Шульца [1], с которой текущие значения моментов сшиваются. Это приближение применяется в литературе при постановке обратных задач кинетических задач для оценки кинетических параметров путём деконволюции экспериментальных ММР [1].

Ещё Кучановым [2] было показано, что описание концентраций звеньев по Флори ошибочно при эффекте замещения, тем более это не очевидно для полицентровой полимеризации. Поэтому актуальна разработки эффективных прямых численных методов интегрирования бесконечной системы кинетически уравнений полимеризации, не использующих априорных гипотез. В нашей работе с этой целью применяется метод, основанный на неявной разностной схеме Эйлера. Специфика полицентровой полимеризации позволяет реализовать эффективный быстродействующий алгоритм для расчёта кинетики образования цепей длиной до 10^7 звеньев при наличии десятков каталитических центров. Были проведены расчёты для приведённых в литературе кинетических параметров. В частности, расчёты для данных [1] подтвердили, что после быстрого переходного процесса ММР с хорошей точностью описывается экспоненциальным распределением Флори-Шульца.

Работа выполнена по теме гос. задания FFSG-2024-0016, № гос. регистрации ЦИТИС 124020500064-2.

[1] *Chen K., Mehdiabadi S., Liu B., Soares J.P.B.* // *Macromol. React. Eng.* 2016. V. 10. № 6. P. 206

[2] *Кучанов С.И.* Методы кинетических расчётов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.

Радиозащитные свойства 5-аминоимидазол-4-карбоксамид-рибозы

Душенко М.В.¹, Фомина Д.В.^{1,2}, Раева Н.Ф.², Абдуллаев С.А.^{1,2}

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва,

2. ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва

Поиски путей модификации радиочувствительности являются важнейшей фундаментальной проблемой, как с позиции снижения последствий воздействия ионизирующих излучений (ИИ) на организм, так и с позиции повышения эффективности радиотерапии опухолей. Эффективность функционирования репарационных систем зависит не только от их полноценности, но и от количества индуцируемых повреждений ДНК, их сложности, а также энергообеспеченности развития ответа на повреждение ДНК (ОПД) [1]. При этом ключевую роль в поддержании энергетического гомеостаза в облученных малыми и сублетальными дозами ИИ клетках играет 5'-АМФ-активируемая протеинкиназа (АМРК). АМРК является полисубъединичным (гетеротримерным) комплексом – главным регулятором клеточного и системного энергетического гомеостаза. В ряде исследований показано, что дополнительной активации АМРК и митохондриального биогенеза в клетках удастся достичь с помощью фармакологических соединений разного класса [2,3]. Среди них значительный интерес представляет 5-аминоимидазол-4-карбоксамид-рибоза (АИКАР), аналог АМФ, который транспортируется в клетки и широко используется в экспериментах. Несмотря на то, что молекулярные механизмы действия АИКАР остаются не до конца изучены, известно, что это соединение обладает противовоспалительными, антиоксидантными и антиканцерогенными свойствами, снижает частоту возникновения онкогенеза у людей [4, 5].

В связи с этим целью нашей работы явилась изучение влияния соединения АИКАР на выживаемость мышей и на частоту образования микроядер (МЯ) в клетках костного мозга, а также на экскрецию внеклеточной ядерной ДНК (вк-ядДНК) и внеклеточной митохондриальной ДНК (вк-мтДНК) с мочой крыс, облученных рентгеновскими лучами.

В исследовании использовались самцы мышей линии Balb/c 2-х месячного возраста и самцы крыс линии Fisher-344 3-х месячного возраста, полученных из питомника филиала Института биоорганической химии РАН (Пушино, Московская область). Для определения выживаемости мышей облучение проводили в дозе 8 Гр, а для анализа возникновения МЯ в клетках костного мозга в дозе 2 Гр. Крыс подвергали облучению в дозе 5 Гр. АИКАР (Merck, Darmstadt, Germany) вводили животным внутривентрально по 400 мг/кг веса тела. Препарат вводили за 30 мин до и через 20 мин, 6 ч, 24 ч после облучения. Кривые выживаемости были получены для 30 животных на каждую кривую в каждом независимом эксперименте. Статистические различия в экспериментах на выживание между группами мышей сравнивались по методу Каплана-Майера. Различия между данными, полученными до и после обработки крыс, анализировали с помощью теста Манна-Уитни U или непарного t-критерия

Стьюдента. Данные представлены в виде средней величины (для 8 животных) и стандартной ошибки среднего значения (\pm SEM). Значение $p < 0,05$ считалось статистически значимым.

Результаты показали, что АИКАР оказывает радиопротекторное действие, как по выживаемости мышей, так и по снижению частоты микроядер. Показано, что АИКАР оказывает значительный радиозащитный эффект только при его введении мышам сразу после облучения. Результаты анализов указывают, что радиомитигаторный эффект АИКАР на облученных животных, возможно, проявляется посредством митохондриально-направленного механизма. Данные по анализу экскреции вк-яДНК и вк-мтДНК с мочой облученных животных позволяют предполагать, что АИКАР также способствует ускоренному удалению поврежденных клеток и дисфункциональных митохондрий из тканей облученных животных посредством активации аутофагии (митофагии).

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что АИКАР действует как радиомитигаторный эффектор и способствует активной экскреции ДНК гибнущих неблагополучных клеток из тканей животных в пострadiационный период. Наблюдаемое увеличение вк-ДНК в моче, возможно, сопряжено элиминацией поврежденных клеток посредством аутофагических механизмов. Повышенный уровень внеклеточной мтДНК (по сравнению с вк-яДНК) в моче облученных крыс явно обусловлен активацией митофагии [6]. АИКАР, возможно, активирует удаление из тканей больше поврежденных клеток, которые могут являться потенциальным для злокачественной трансформации или развития иной патологии.

Список литературы

1. Jackson, S. The DNA-damage response in human biology and disease / S. Jackson, J. Bartek // *Nature*. – 2009. – Vol. 461 (7267). – P. 1071–1078.
2. AMPK activation enhances neutrophil's fungicidal activity in vitro and improves the clinical outcome of *Fusarium solani* keratitis in vivo / W. Si [et al.] // *Curr Eye Res*. – 2022. – Vol. 47 (8). – P. 1131–1143.
3. AMP-activated protein kinase activation in skeletal muscle modulates exercise-induced uncoupled protein 1 expression in brown adipocyte in mouse model / H.J. Kim [et al.] // *J Physiol*. – 2022. – Vol. 600 (10). – P. 2359–2376.
4. AICAR attenuates postoperative abdominal adhesion formation by inhibiting oxidative stress and promoting mesothelial cell repair / Y. Wu [et al.] // *PLoS One*. – 2022. – Vol. 17(9). – e0272928.
5. Anti-cancer effects of 5-aminoimidazole-4-carboxamide-1- β -d-ribofuranoside (AICAR) on triple-negative breast cancer (TNBC) cells: mitochondrial modulation as an underlying mechanism / V. Tripathi, [et al.] // *Curr Cancer Drug Targets*. – 2022. – Vol. 22 (3). – P. 245–256.
6. Mitophagy in depression: Pathophysiology and treatment targets / A. Tripathi [et al.] // *Mitochondrion*. – 2021. – Vol. 61. – P. 1–10.

Особенности взаимодействия никеля и кобальта с продуктами центробежной термической активации гиббсита

Жужгов А.В., Исупова Л.А., Горкуша А.С., Леонтьев Д.С.
ИК СО РАН, Новосибирск

В работах [1-4] продемонстрирована возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения ряда систем алюминия, содержащих переходные и не переходные металлы. Среди таких можно отметить Mg, Ba, Ni и Cu-алюминиевые системы состава $MeAl_2O_4$ (где $Me = Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}$ или Cu^{2+}) путем гидрохимической обработкой продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислых солей соответствующих металлов в гидротермальных ($150^{\circ}C$) и «мягких» условиях (до $100^{\circ}C$). В сопоставлении с традиционным керамическим методом, а также золь-гель технологиями (в том числе соосаждением) применение ЦТА-ГБ позволяет снизить температурный режим термической обработки и синтезировать высокодисперсные продукты алюмината магния, бария, никеля или меди более малоотходным методом, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков.

В настоящей работе обнаружены особенности взаимодействия центробежно-термоактивированных продуктов гиббсита при «старении» в водных растворах азотнокислого кобальта или никеля. С использованием ряда физико-химических методов исследования, в том числе рентгенофазового и термического анализа, показано, что при варьировании концентрации Ni-компоненты в широком диапазоне значений (10, 15, 20, 30, 40 и 50 масс.%) в продуктах гидрохимического взаимодействия не наблюдается образование характерных для взятых условий синтеза гидроксидов алюминия со структурой псевдобемита. Напротив, особенности взаимодействия при прочих равных условиях в системе Co-ЦТА-ГБ обусловлены образованием псевдобемитов в присутствии кобальта в диапазоне концентраций от 10 до менее 30 масс.%. Начиная с содержания в 30 масс.% по кобальту и выше (40 и 50 масс.%) в продуктах взаимодействия ЦТА-ГБ с растворами Co^{2+} формирование псевдобемитов, также как и в случае системы Ni-ЦТА-ГБ, не наблюдается. Без катионов никеля или кобальта ЦТА-ГБ в водной среде трансформируется только в направлении псевдобемитных гидроксидов ($\gamma-AlO(OH) \cdot nH_2O$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №23-23-00241)

- [1] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Glazneva T.S. et al. // Chemistry. 2022. V. 4. P. 318–328.
- [2] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 95. P. 512–518.
- [3] Zhuzhgov A.V., Isupova L.A., Suprun E.A. et al. // ChemEngineering. 2023. V. 7. P. 1–16.
- [4] Ivanova Y., Zhuzhgov A., Isupova L. // Inorg. Chem. Comm. 2024. V. 162. P. 1–9.

Сравнение поверхностного натяжения металлов в жидком и твердом состоянии при наличии и отсутствии равновесия с газовой средой

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Расчет поверхностного натяжения (ПН) металлов в жидком и твердом состояниях представляет интерес для многих физико-химических процессов. Экспериментальные измерения дают низкую точность для оценки ПН металлов, либо получение экспериментальных данных вовсе невозможно. Также при оценке ПН металла важно учитывать, имеет ли место термодинамическое равновесие конденсированной фазы металла с газовой средой. Так, например, в уравнении Юнга и в уравнении Дюпре фигурирует ПН на границе равновесных фаз в то время, как эксперимент зачастую проводится на временах, когда полное термодинамическое равновесие между фазами не достигается. В свете этого приобретают огромное значение теоретические измерения разницы ПН металлов при условии наличия и отсутствия их равновесия с газовой средой.

В работе при моделировании полного термодинамического равновесия между фазами обеспечивались следующие требования: (1) сосуществующие фазы должны удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое и химическое равновесия, (2) такие же три частных равновесия должны выполняться внутри каждой точки переходной области между фазами, (3) в качестве границы раздела фаз используется эквимолекулярная разделяющая поверхность для чистого вещества или ее аналога для смесей. Отсутствию полного равновесия между фазами отвечает ситуация, когда в системе имеется третий компонент, распределенный в газовой среде и в переходной области конденсированное тело – газовая среда, но не в конденсированном теле.

Расчеты проведены на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса. Параметры взаимодействия модели были найдены по экспериментальным данным для объемного ПН расплавов.

В работе для макрофаз получены температурные и концентрационные зависимости ПН жидких и твердых металлов при наличии и отсутствии равновесия газовой средой. Проведено сравнение полученных данных с известными экспериментальными оценками. Получены размерные зависимости ПН жидких капель металлов при наличии и отсутствии равновесия газовой средой.

Технология газификации твердых топлив в сверхадиабатическом режиме: перспективы применения

*Зайченко А.Ю., Полианчик Е.В., Кислов В.М., Подлесный Д.Н., Цветков М.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка*

Большинство существующих термических методов и способов переработки низкосортных топлив, в том числе горючих отходов имеют низкую рентабельность из-за высокой стоимости оборудования по очистке выбросов в атмосферу до экологически приемлемого уровня содержания загрязнителей.

Применение разработанной в ФИЦ ПХФ и МХ РАН технологии газификации в сверхадиабатическом режиме с применением разработанного оборудования для её реализации – наклонного вращающегося газогенератора позволяет эффективно и комплексно решать проблему безопасной переработки низкосортных топлив, отходов производства и потребления с получением энергии, фактически из альтернативных источников, с высоким энергетическим КПД (до 95%) и экологическими показателями.

Важное достоинство технологии заключается в низкой чувствительности к составу перерабатываемого сырья (содержание золы и горючих компонентов может меняться в широких пределах), что в случае переработки топлив с плохо прогнозируемым составом дает неоспоримое преимущество перед другими методами утилизации.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН совместно с индустриальным партнером ООО «Европрофиль» создали промышленный образец наклонного вращающегося газогенератора твердых топлив (ГТТ-9). Производительность установки составляет 2.5 т/ч с вырабатываемой тепловой мощностью до 9 МВт. В ходе испытаний ГТТ-9 на твердых коммунальных отходах были подтверждены высокие экологические показатели. Так, концентрация полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в дымовых газах без каких-либо систем очистки составляла (в токсическом эквиваленте) 18.4 пг/м³ при допустимом содержании в выбросах термических установок до 100 пг/м³ в единицах TEQ, а в отобранных образцах золы составляла 28.6 нг/кг при допустимой концентрации в почве населенных мест (50 нг/кг).

В ходе испытаний подтверждены основные энергетические и экологические преимущества разработанного процесса в промышленном масштабе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение от 24.04.2024 № 075-15-2024-543.

Влияние условий синтеза на морфологию частиц полианилина

Захаревич А.А.¹, Кузнецов Н.М.¹, Ковалева В.В.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Электропроводящие полимеры занимают особое место среди других материалов, поскольку совмещают в себе высокую электропроводность и механические свойства полимеров.

Полианилин (ПАНи) является одним из наиболее известных и часто применяемых электропроводящих полимеров благодаря доступности исходных компонентов для синтеза, стабильности в стандартных условиях, а также простоте регулирования электропроводности за счет контролируемого изменения степени допирования [1].

В настоящем исследовании изучали возможности контроля морфологии частиц ПАНи посредством изменения условий окислительной полимеризации. Ключевыми факторами, определяющими форму частиц, можно считать тип и концентрацию окислителя и инициатора, проведение реакции в присутствии поверхностно-активных веществ, температуру и время протекания реакции. Показано, что, если в качестве окислителя и допанта применять 4 М соляную кислоту, а синтез вести при температуре около 0 °С, получаются частицы сложной морфологии размером порядка 50-100 мкм с характеристическим отношением близким к единице. Проведение синтеза при температуре 4 °С и замена соляной кислоты на лимонную (0,05 М) позволяет получать уже нанофибриллы полианилина диаметром 100-200 нм с более высоким характеристическим отношением. При этом длину самих нанофибрилл тоже можно варьировать, изменяя концентрацию инициатора – персульфата аммония. Так, для получения нанофибрилл длиной 100-200 нм необходима концентрация инициатора около 0,125 М, а при ее повышении их длина ожидаемо уменьшается.

Контроль морфологии нановолокон электропроводящего полимера принципиально важен при создании электрореологических жидкостей, для которых частицы с высоким характеристическим отношением типично демонстрируют формирование более прочных структур под действием электрического поля, что выражается в повышенных значениях предела текучести суспензии [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-10081).

Список литературы

1. Sharma N. et al. // JMaterSci, 59. 2024. P. 6206–6244.
2. Kuznetsov N. et al. // MaterialsTodayChemistry, 26. 2022. P. 101066.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света в определении воздействия антитромбоцитарных препаратов на рецепторы-мишени тромбоцита

Зюбин А.Ю., Демишкевич Е.А., Цибульникова А.В., Кундалевич А.А., Капитунова А.И., Цапкова А.А., Аношин А.А., Рафальский В.В., Самусев И.Г.
БФУ им. И. Канта, Калининград

В настоящее время существует значительный интерес к разработке и практическому использованию плазмонных сенсоров на базе поверхностно-функционализированных частиц металлов в коллоидных растворах и на поверхностях. В настоящей работе осуществлен расчет планарных и коллоидных оптических сенсоров, реализующих эффект плазмонного резонанса для исследования тромбоцитов, выработана оптимальная методология исследований для получения разрешенных спектров комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния клеток. Систематически изучены спектры КРС и ГКРС рассеяния тромбоцитов периферической крови, разработаны условия для их оптимальной регистрации. Впервые спектры КР и ГКР рассеяния тромбоцитов были сопоставлены с функциональным состоянием тромбоцитов. Было показано, что квантово-механическое моделирование DFT позволяет рассчитать структуру и свойства составляющих мембраны тромбоцита, включая рецептор P2Y₁₂, требуемые для бимолекулярной интерпретации результатов спектральных экспериментальных данных.

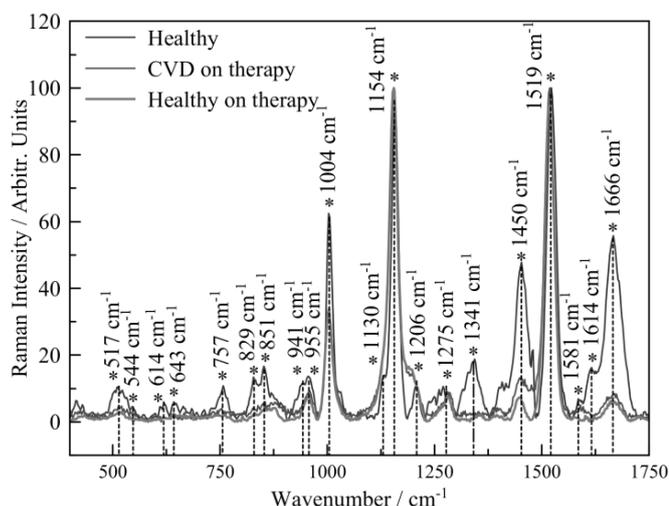


Рисунок 1. Спектры КРС тромбоцитов в области спектра 400-1750 см⁻¹ у здоровых лиц (синяя линия), здоровых лиц, получающих антитромбоцитарную терапию (зеленая линия) и лиц с сердечно-сосудистой патологией (красная линия).

Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамках Соглашения № 075-02-2024-1430

Возбужденные донорно-акцепторные агрегаты как реализация электрического спина $1/2$

Иванов А.И.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Нарушение симметрии переносом заряда в возбужденных молекулярных агрегатах интенсивно исследуется на протяжении последних двух десятилетий. Такие агрегаты привлекают внимание огромным сечением двух-фотонного поглощения и перспективой их применения в фотохимических процессах, связанных с преобразованием энергии как в искусственных, так и биологических системах. Преимуществом таких агрегатов является возможность целенаправленного изменения их фотофизических свойств в широких пределах.

В донорно-акцепторных агрегатах, содержащих несколько одинаковых акцепторных или донорных групп, имеются электронные возбужденные состояния с переносом заряда (близкого к заряду электрона) с донора на акцептор. В докладе рассмотрены октупольные молекулы вида $D-A_3$, имеющие ось симметрии третьего порядка. Их фотовозбуждение ведет к образованию состояния, в котором заряд, переносится с донора на все акцепторы (полоса поглощения с переносом заряда). Вследствие многоцентровой структуры молекулы нижние возбужденные состояния имеют характерную мультиплетную структуру, обусловленную давидовским расщеплением. В октупольных молекулах это приводит к полносимметричному состоянию и вырожденному неполносимметричному дублету [1,2]. Для большинства экспериментально исследованных октупольных молекул дублет является нижним возбужденным состоянием с временем жизни, составляющее несколько наносекунд.

Проведенный теоретический анализ показал, что это дублетное состояние октупольных молекул обладает свойствами спина $1/2$, с которым связан большой электрический дипольный момент. Введен оператор дипольного момента, связанный с оператором спина. Связь оказалась тензорной, поскольку спин является трехмерным вектором, а дипольный момент является двумерным, лежащим в плоскости молекулы. Обсуждается эффект Яна-Теллера и его влияние на энергетическую структуру возбужденных октупольных молекул. Сделаны оценки напряженностей полей, которыми можно управлять состояниями спина. Рассмотрена возможность реализации кубита на основе возбужденных октупольных молекул.

Литература

1. N.V. Siplivy, A.I. Ivanov, J. Chem. Phys. 2023, **158**, P. 164301.
2. A.I. Ivanov, J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews. 2024, **58**, P. 100651.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>

Получение силикатных микрочастиц с ГКР активированными золотыми нанозвездами

*Иноземцева О.А.,^{1,2}, Прихожденко Е.С.,¹ Тюнина Ю.А.,^{1,2}
Карташова А.М.,¹ Хлебцов Б.Н.²*

1. ФГБОУ ВО СГУ имени Н.Г. Чернышевского, Саратов
2. ИБФРМ РАН, Саратов

Метки гигантского комбинационного рассеяния представляют большой интерес в качестве платформы для биоанализа благодаря сочетанию сильного оптического сигнала, фотостабильности и узких спектральных линий. Несмотря на значительный прогресс в области синтеза новых типов ГКР-меток на основе золотых наночастиц, получение микрочастиц имеющих интенсивность комбинационного рассеяния достаточную для детекции единичной метки с использованием обычного Рамановского микроскопа является не тривиальной задачей. В данной работе были синтезированы и охарактеризованы гибридные коллоидные наноконкомпозиты на основе микрочастиц диоксида кремния и золотых нанозвезд состава $\text{SiO}_2/\text{AuNSTs}/\text{SiO}_2$.

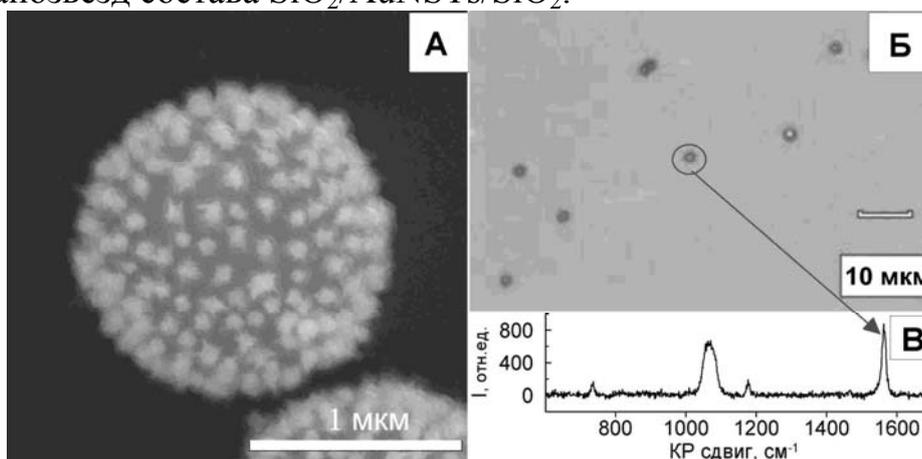


Рис. 1 Электронно-микроскопическое изображение микрочастицы $\text{SiO}_2/\text{AuNSTs}/\text{SiO}_2$ (А). Оптическое изображение (Б) и ГКР спектр (В), измеренный с отдельной микрочастицы.

Золотые нанозвезды с плазмонным резонансом в области 700-730 нм были предварительно синтезированы и адсорбированы на поверхность монодисперсных коллоидных частиц диоксида кремния диаметром 1.5 мкм. В качестве репортеров комбинационного рассеяния использовали три вида тиолированных ароматических молекул: 4-нитробензентиол, нафталенбензентиол и 1,4-бензедитиол. Продемонстрирована возможность измерения ГКР сигнала от единичной микрочастицы с вариацией интенсивности не более 20%, а также возможность мультиплексного определения различных микрочастиц на одном Рамановском изображении. Проведена комплексная оценка стабильности, в том числе фотостабильности, измеряемого ГКР сигнала во времени при изменении физико-химических параметров микроокружения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-24-00062.

LaFe_{1-x}Co_xO₃ перовскиты в реакциях, протекающих с участием кислорода

Исупова Л.А., Иванова Ю.А., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П.

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Перовскиты LaBO₃ (B=Fe, Co, Ni, Mn) благодаря своим физико-химическим свойствам представляют интерес в качестве катализаторов окисления углеводородов, СО, а также разложения закиси азота и других процессов, протекающих с участием кислорода оксида. Активность перовскитов зависит от природы В катиона, наличия заместителей и стехиометрического соотношения катионов в подрешетках La и В, а также от способа приготовления, определяющего микроструктурные и текстурные особенности оксидов [1,2].

Объектом исследования данной работы являются перовскиты LaFe_{1-x}Co_xO₃ (x=0–1), приготовленные методом Pechini с последующей термообработкой при 900 °С, которые были исследованы в реакции высокотемпературного разложения закиси азота, а также окисления метана и СО. Физико-химические свойства оксидов охарактеризованы методами РФА, ВЕТ, ЭМ, РФЭС, H₂-ТПВ.

Показано, что все приготовленные образцы являются однофазными перовскитами с удельной поверхностью 5-10 м²/г, при x<0.6 это орторомбические перовскиты, при x>0.6 – ромбоэдрические. Установлено, что при введении кобальта конверсия СО (фр. 0.25-0.5мм, Т исп. 300 °С, время контакта ~ 0.3 с, реакционная смесь 1%СО+1%О₂+98%N₂) увеличивается и достигает максимума (90%) для состава x=0.6; конверсия закиси азота (фр. 0.25-0.5 мм, Т исп. 900 °С, время контакта 0.001 с, реакционная смесь 0.15%N₂O+3%О₂+3%H₂O+93,75%He) также увеличивается и составляет 95% для образцов x>0.6, при этом максимальной скоростью реакции при 900 °С характеризовался образец x=0.8. Результаты обсуждаются с точки зрения наблюдаемых форм кислорода, состава поверхности и микроструктуры оксидов.

[1]. D.V. Ivanov, L.G. Pinaeva, L.A. Isupova, I.P. Prosvirin, L.S. Dovlitova. *Cat. Letters*. 2011. V. 141. №2. P.322-331.

[2]. L. A. Isupova, V. A. Rogov, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin. *Catalysts*. 2022, V.12. № 12 (Paper № 1563).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН проект FWUR-2024-0038.

Пользовательская станция ЭПР спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах: состояние на 2024 год

Ищенко А.С.^{1,2}, Мельников А.Р.¹, Исаев Н.П.³, Иванов М.Ю.¹, Багрянская Е.Г.⁴, Вебер С.Л.¹

1. МТЦ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
4. НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

Пользовательская станция спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в X-диапазоне на Новосибирском лазере на свободных электронах позволяет проводить стационарные и время-разрешенные ЭПР эксперименты в условиях облучения системы импульсным терагерцовым излучением (25–111 см⁻¹, 90–400 мкм; 0,75–3,3 ТГц). В последнее время на станции был проведен ряд усовершенствований экспериментального оборудования и программного обеспечения, направленных на реализацию импульсного варианта ЭПР спектроскопии, в том числе с применением импульсов терагерцового излучения.

В данной работе представлено описание нового импульсного ЭПР спектрометра X-диапазона, разработанного для измерения спиновой релаксации, а также для применения в импульсной дипольной и сверхтонкой спектроскопиях, а также [1]. Спектральное разрешение, динамический диапазон и чувствительность спектрометра проверены в нескольких спектральных и релаксационных измерениях тритильных и нитроксильных радикалов в растворе. Для управления спектрометром используется модульное программное обеспечение Atomize с открытым исходным кодом [2]. Программное обеспечение позволяет оператору наблюдать обработанный сигнал (после Фурье преобразования, фазового циклирования и т.д.) в режиме реального времени как для настройки эксперимента (выбор магнитного поля, настройка интервалов между импульсами и т.д.), так и для контроля за ходом эксперимента.

Возможность одновременного использования микроволновых и терагерцовых импульсов продемонстрирована путем реализации импульсного варианта спектроскопии температурного скачка. В частности, были получены кинетики температурно-индуцированной спиновой динамики в диамагнитно-разбавленном молекулярном электронном кубите 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринате ванадила [VO(TPP)] с 2% содержанием ионов ванадия.

Работа выполнена при поддержке РФФ 23-73-00042.

[1] N. Isaev, A. Melnikov, K. Lomanovich *et al.* *J. Magn. Reson. Open*, **2023**, 14-15, 100092.

[2] <https://github.com/Anatoly1010/Atomize>

Критическое магнитное поведение между ферромагнитным и геликоидальным спиновыми состояниями в пленках гольмия

Кашин С.Н., Моргунов Р.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г.Черноголовка

Исследование термодинамических параметров вблизи критических точек в различных условиях становится возможным благодаря разнообразным магнитным фазовым переходам гольмия, которые проявляются при изменении температуры и/или магнитного поля. Сложная магнитная структура металлического гольмия формируется в результате взаимодействий между обменными взаимодействиями и взаимодействиями кристаллического поля[1]. Период вращения спиновой спирали в гольмии достаточно значителен - каждый период соответствует 12 параметрам решетки в 5.6 \AA вдоль оси c в объеме Ho .

Неколлинеарные спиновые структуры и переходы между ними, инициированные внешним полем и температурой, привлекают внимание своим необычным сосуществованием сложных спиновых фаз в материалах. Путем использования измерений восприимчивости в широком диапазоне частот ($\sim 100\text{-}1500 \text{ Hz}$) и измерений магнитной вязкости на более низкой частоте ($\sim 0,01 \text{ Hz}$), была изучена динамика магнитной релаксации в пленках Ho толщиной 400 nm , претерпевающих переходы между ферромагнитным (FM) и спиральным фазовыми состояниями (Helix). Примечательно, что при переходе FM-Helix наблюдаются резкие изменения действительной и мнимой составляющих магнитной восприимчивости, происходящие при температурах $15\text{-}30 \text{ K}$ как в отсутствие внешнего поля, так и в полях 4 kOe и -6.5 kOe . Обнаружены эффекты гистерезиса в компонентах магнитной восприимчивости при циклических изменениях внешнего поля, указывающие на относительно быстрый процесс с длительностью около 10 ms в процессе перехода FM-Helix. Также было выявлено, что процесс медленной магнитной релаксации также чувствителен к этому переходу. Кроме того, полевая зависимость магнитной вязкости значительно уменьшается при переходе FM-Helix. Предложенные методики исследования процессов релаксации в материалах с многофазной спиновой структурой считаются универсально применимыми и позволяют глубже понять переходы между спиновыми состояниями в материалах с неколлинеарной спиновой структурой.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

1. Cowley R.A., Gehring P.M., Gibbs D., Goff J.P., Lake B., Majkrzak C.F., Vigliante A., Ward R.C.C., Wells M. R., J. Phys.: Cond. Mat. 1998, 10, 6803.

Катион-проводящие Нафион-подобные полимерные электролиты для литиевых и натриевых источников тока

Каюмов Р.Р.¹, Лочина А.А.^{1,2}, Лапшин А.Н.¹, Шмыглева Л.В.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. МФТИ, Долгопрудный

Литий-ионные аккумуляторы заняли прочное место в повседневной жизни. Несмотря на это, большой интерес вызывает создание пост-литиевых источников тока, в частности натрий-ионных аккумуляторов. Замена лития натрием снижает производственные затраты, повышает устойчивость и безопасность устройств, а также снижает воздействие на окружающую среду. Одной из составляющих метал-ионного аккумулятора является электролит. В промышленных аккумуляторах он жидкий, в котором в качестве растворителей в основном используют циклические и линейные карбонаты и их смеси, а также простые эфиры из-за их высокой ионной проводимости, оптимального дипольного момента, вязкости и диэлектрической проницаемости. Из-за опасности пожара и взрыва необходим переход от жидких полимерных электролитов к твердым. Одними из оптимальных и лучших по многим показателям, как по электротранспортным, так и по физико-химическим свойствам, являются Нафионоподобные мембраны.

В настоящее время оригинальные мембраны Nafion коммерчески недоступны. Поэтому целью работы было установление общих закономерностей формирования физико-химических и транспортных свойств полимерных электролитов на основе солевых форм (Li^+ , Na^+) коммерческих аналогов Нафиона (мембраны GP-IEM и СТРЕМ), пластифицированных такими апротонными растворителями, как этиленкарбонат (ЭК) и пропиленкарбонат (ПК).

Объектами исследования являлись коммерчески доступные мембраны китайского производства, которые были переведены в литиевую и натриевую формы и пластифицированы ЭК и ПК. По данным ИК спектроскопии выбранные мембраны схожи с Нафионом. Ионная проводимость насыщенной пропиленкарбонатом мембраны литиевой формы GP-IEM105 при комнатной температуре составляет 10^{-4} – 10^{-3} См/см, для натриевой формы 10^{-5} – 10^{-4} м См/см. Эти величины близки к величинам ионной проводимости мембран Нафион, пластифицированных подобными апротонными растворителями. Физико-химические свойства изучаемых полимерных электролитов также сравнимы с пластифицированным Нафионом.

В докладе будут представлены подробные результаты и обобщенный анализ полученных в ходе этой работы данных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No. 24-29-00484, <https://rscf.ru/project/24-29-00484/>

Поглощение серы при фильтрационном горении сернистых твердых топлив с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов

*Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Цветков М.В.,
Салганская М.В.*

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Благодаря своей высокой энергетической эффективности, процессы фильтрационного горения твердых топлив могут без дополнительных затрат тепла перерабатывать высокочольные (до 90%) и высоковлажные (до 70%) топлива с КПД газификации до 90-95%.

Процесс осуществляется по двустадийной схеме. Первой стадией является газификация топлива с образованием горючего аэрозоля, состоящего из газообразных продуктов и смолистых веществ. Вторая стадия – сжигание образовавшегося аэрозоля. Двустадийная схема сжигания топлив позволяет значительно снизить в дымовых газах концентрации CO, NO_x, пыли и диоксинов, а также упростить их очистку, однако для снижения выбросов HCl, HF, H₂S и SO₂ требуется предпринять ряд дополнительных мер, например, вводить в шихту кальцийсодержащие добавки.

Цель работы – оценка способности нейтрализации серы при фильтрационном горении наиболее распространенных сернистых топлив и отходов с помощью добавок в шихту мрамора. Объектами исследования являлись модельные смеси, состоящие из частиц древесного угля с добавками FeS или CuSO₄, и твердого негорючего материала, а также сернистый уголь и автомобильные покрышки.

Эксперименты показали, что при фильтрационном горении добавка мрамора приводит к существенному увеличению доли серы, перешедшей в твердые продукты сгорания. Наиболее эффективно происходит поглощение серосодержащих газов при сжигании сульфидной формы серы: добавка 50% мрамора позволяет поглотить 72% серы, добавка 90% мрамора – 85% серы. Аналогичные добавки мрамора к модельному топливу, содержащему сульфат меди, позволяют поглотить только 15 и 31% серы, соответственно.

Для сернистых углей, в которых сера в основном находится в виде сульфидов, добавка в шихту до 50% мрамора повышает долю поглощенной серы в 3 раза (до 37%), а в ряде случаев – в 5 раз (до 60%).

При газификации автомобильных покрышек, содержащих органическую серу, добавка в шихту до 50% мрамора позволяет увеличить долю поглощенной серы в 2 раза (до 40%).

Измерения элементного состава используемых материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение от 24.04.2024 №075-15-2024-543.

Исследование динамики поглощения серы мрамором в процессе горения сернистого угля при их послойной загрузке

*Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Цветков М.В.,
Салганский Е.А.*

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

В данное время уголь по-прежнему остается одним из основных видов топлива. К существенным недостаткам угля как топлива относится наличие в нем серы, которая при сжигании углей попадает в атмосферу и наносит вред окружающей среде.

Известны различные способы нейтрализации серосодержащих газообразных соединений, выделяющихся при горении углей. Одним из таких способов является исследуемый в ФИЦ ПХФ и МХ РАН процесс фильтрационного горения, согласно которому на стадии газификации в шихту добавляют кальцийсодержащие сорбенты для поглощения кислых газов. Сорбенты на основе кальция являются хорошо известными и широко используемыми сорбентами для удаления H_2S и SO_2 из дымовых газов благодаря их широкой доступности, низкой цене и высокой эффективности.

Целью работы являлось исследование динамики поглощения соединений серы, выделяющихся при горении сернистого угля, частицами мрамора, засыпанными над углем.

При массовом соотношении сернистого угля и мрамора 1:1 по мере сгорания угля доля содержащейся в нем серы практически линейно снижается, и при температуре $1200^\circ C$ составляет 5% (от исходного), а доля поглощенной мрамором серы и ее количество, перешедшее в газообразные продукты, увеличивается до 40 и 55% соответственно.

Химический состав сорбента в ходе его нагрева и при его разложении в смеси с углем при горении также меняется. При температурах $500-800^\circ C$ разложение $CaCO_3$ практически не происходит, соединения серы преимущественно присутствуют в твердом остатке в виде CaS . При температурах $1000^\circ C$ и выше $CaCO_3$ полностью превращается в CaO , соединения серы также преимущественно находятся в виде сульфида кальция.

Измерения элементного состава используемых материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2.

Пассивная система охлаждения на основе термоосмоса при использовании в качестве охладителя магнитной наножидкости

Кичатов Б.В., Коршунов А. М.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Для охлаждения различных устройств могут использоваться как активные, так и пассивные системы охлаждения. В активной системе охлаждения для перемещения теплоносителя используется насос. В пассивных системах охлаждения движение теплоносителя может быть связано с различными физическими явлениями, такими как фазовый переход теплоносителя, зависимостью некоторых физических свойств жидкости от температуры. В данной работе рассматривается принцип работы новой пассивной системы охлаждения, где движение теплоносителя (магнитная наножидкость) обусловлено явлениями термоосмоса и действием магнитной силы [1].

Принципиальная схема пассивной системы охлаждения, где теплоноситель движется за счет термоосмоса и магнитной силы, представлена на рисунке 1. Одним из ограничений для такой пассивной системы охлаждения является требование малости толщины канала, в котором движется теплоноситель. Для увеличения количества энергии, отбираемой от теплового источника, теплоноситель должен двигаться не в единичном канале, а в пористой среде, где толщина пор должна быть меньше некоторого критического значения.

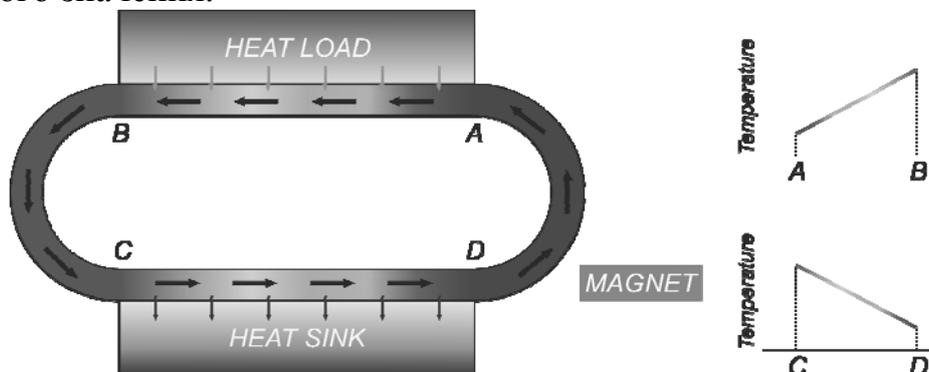


Рис. 1. Схематическое изображение пассивной системы охлаждения на основе термоосмоса, при использовании в качестве охладителя магнитной жидкости.

Литература

[1] В. Kichatov, А. Korshunov, V. Sudakov, А. Golubkov, А. Kolobov, L. Chikishev, Magnetic nanofluid Fe_3O_4 in passive cooling system based on thermo-osmotic effect, International Journal of Thermal Sciences 199 (2024) 108931.

Доставка микроконтейнеров с фотодинамическими красителями при помощи макрофагов для терапии карциномы почки

*Козырева Ж.В.¹, Терентьева Д. А.¹, Сапач А.Ю.¹, Гусякова О. И.^{1,2},
Сухоруков Г.Б.^{1,3}, Синдеева О.А.¹*

1. Сколтех, Москва
2. СГУ, Саратов
3. QMUL, Лондон

Почечная карцинома – это один из видов рака, которой плохо поддается консервативному лечению. Сегодня для борьбы с этим заболеванием в основном используют тотальную нефрэктомию и иммунотерапию. Однако оба этих метода не могут гарантировать положительный исход. Данное исследование направлено на разработку капсулированной формы препарата, которая могла бы быть применима для доставки в опухолевую ткань собственными подвижными клетками организма. В таком случае капсулированный препарат должен быть доставлен макрофагами без токсического эффекта и влияния на их подвижность и вызывать сильный цитотоксический эффект по требованию.

На первом этапе исследования были разработаны полимерные микрокапсулы, содержащие фотодинамические красители фотосенс и фотодитазин. Полимерные капсулы были синтезированы из пар полиаллиламин (PAH)/полистиролсульфонат (PSS), бычий сывороточный альбумин (BSA)/дубильная кислота (ТА) и полиаргинин (PArg)/декстрансульфат (DS). Для фотодитазина загрузка на одну капсулу составила от 11 до 15 пг, а для фотосенса – 7-8,5 пг. Наилучшим флуоресцентным сигналом, необходимым для детекции микрокапсул в клетках, обладали капсулы PAH/PSS и PArg/DS с фотодитазином.

Анализ темновой токсичности микрокапсул выявил большую чувствительность для линии RAW 264.7 в случае капсул составом PAH/PSS, а наибольшей световой токсичностью обладали капсулы BSA/ТА с двумя типами красителей и капсулы PAH/PSS с фотодитазином. Также было выявлено, что промежуток времени между 3 и 6 часами являлся оптимальным для интернализации капсул в цитоплазму. Более того, капсулы PAH/PSS и PArg/DS с фотодитазином не оказывали существенного влияния на подвижность макрофагов по сравнению с контролем. Также было обнаружено, что макрофаги активно мигрировали к сфероиду из клеток рака почки RenCa, распространялись по его поверхности и проникали внутрь.

Проведенные исследования и полученные данные обладают хорошим потенциалом для создания принципиально новой терапии рака почки на основе фотодинамической терапии в сочетании с клеточной и эндovasкулярной локальной доставкой микрокапсул. Данная работа была поддержана грантом Российского научного фонда (грант РНФ 23-75-10070).

Флуоресцентные конвертируемые микрокапсулы как инструмент для изучения процесса миграции мезенхимальных стромальных клеток мышцы в глиобластоме

*Козырева Ж.В.¹, Синдеева О.А.¹, Демина П.А.², Терентьева Д.А.¹,
Гуслякова О.И.^{1,2}, Сухоруков Г.Б.^{1,3}*

1. Сколтех, Москва
2. СГУ, Саратов
3. QMUL, Лондон

Для выяснения сложных и неоднозначных взаимодействий между мезенхимальными стромальными клетками (МСК) и опухолью необходимы надежные методы маркировки и отслеживания. Традиционные методы имеют определенные ограничения, вызывая необходимость в поиске альтернативных стратегий. Здесь мы предлагаем использовать флуоресцентные фотоконвертируемые микрокапсулы, содержащие родамин Б, для изучения миграции мышечных МСК в опухоли головного мозга.

Были исследованы различные модификации поверхности таких микрокапсул с использованием положительно и отрицательно заряженных полиэлектролитов. Также была оценена эффективность фотоконверсии при различной длительности лазерного воздействия. Оптимальная фотоконверсия достигалась при длительности облучения одного пикселя 0,4 мс, плотности мощности лазера 451 кВт/см² и длине волны 561 нм. Фотоконверсию проводили в режиме сканирования конфокального микроскопа на площади 1024×1024 пикселей (12,11×12,11 мкм). Капсулы, модифицированные гидрохлоридом полиаллиламина, продемонстрировали лучший потенциал для внутриклеточного поглощения без существенного влияния на жизнеспособность, подвижность и пролиферацию клеток. Для мечения было определено оптимальное соотношение 20 капсул на клетку. Кроме того, отслеживалась миграция отдельных мМСК в 2D и 3D колониях клеток глиобластомы EPNT-5 в течение двух дней и в условиях опухоли *in vivo* в течение семи дней.

Наше исследование представляет собой надежную платформу для изучения динамики взаимодействий между МСК и опухолью и дает представление о возможных терапевтических стратегиях. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 22-15-00292).

Ионная подвижность в композитных электролитах (ионных жидкостях)@МОК, исследованных методом твердотельного ЯМР

Колоколов Д.И.^{1,2}, Художитков А.Э.^{1,2}, Веселовская Ж.В.^{1,2}

1. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск.
2. Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск.

Текущая стратегия устойчивого развития диктует технологический сдвиг в сторону более широкого использования систем хранения и передачи электроэнергии, что стимулирует разработку новых электролитов. На эти усовершенствованные электролиты, используемые в водородных топливных элементах или литий-ионных батареях, распространяются строгие экологические ограничения, такие как отсутствие летучих соединений и риск утечки. В то же время эти материалы должны быть хорошими проводниками с высокой ионной подвижностью. Одним из способов объединить эти требования является использование композитного электролита на основе ионных жидкостей, заключенных в упорядоченные пористые матрицы-носители, такие как металл-органические каркасы. Недавние достижения [1-2] показали высокий потенциал и универсальность этой стратегии. В частности, композитные электролиты демонстрируют высокую проводимость даже при низких температурах, что, как полагают, обусловлено отсутствием резкого фазового перехода жидкость-твердое тело и, следовательно, более высокой ионной подвижностью в порах. Однако до настоящего времени не сообщалось о каких-либо микроскопических измерениях фактической динамики в условиях пор. В данной работе представлено одно из первых исследований микроскопической молекулярной подвижности протонно-ионных жидкостей (PILs), содержащихся в порах МОК. Используя метод твердотельной ²H ЯМР спектроскопии были определены подвижности $[(C_nH_{2n+1})ND_3]^+[TFSI]^-$ ($n=4-10$) PILs в порах MIL-100 (Al) МОК. Молекулярную подвижность гостевых ионных пар была скоррелирована с ионной проводимостью композита. Наконец, удалось показать, как подвижность и ионная проводимость исследуемых ионных жидкостей зависят от стерического размера углеводородной алкильной цепи катионов.

Благодарность: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00129, <https://rscf.ru/project/24-13-00129/>

Библиография:

- [1] Yoshida, Y.; Fujie, K.; Lim, D.-W.; Ikeda, R.; Kitagawa, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019, 58 (32), 10909-10913.
- [2] Huang, W.-H.; Li, X.-M.; Yang, X.-F.; Zhang, X.-X.; Wang, H.-H.; Wang, H., *Materials Chemistry Frontiers* 2021, 5 (9), 3593-3613.

Белковые оболочки как плотные упаковки анизотропных структурных единиц

Коневцова О.В.,¹ Рошаль С.Б.,¹ Голушко И.Ю.,¹ Подгорник Р.²

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону
2. Китайская академия наук, Пекин

Понимание принципов структурной организации вирусных оболочек важно для создания искусственных белковых наноконтейнеров. Мы изучаем эти принципы в контексте проблемы плотной упаковки на сфере анизотропных структурных единиц (СЕ), которые в рассматриваемом нами случае являются белками одного типа.

Мы начали с использования обычного для теории плотных упаковок дисков короткодействующего парного потенциала вида $1/l^n$, где l – расстояние между частицами и n стремится к бесконечности. В рамках такого потенциала можно получить сферические упаковки, удивительно напоминающие структуры некоторых малых вирусных оболочек. Использование следующего приближения слабо анизотропных эллиптических СЕ улучшило соответствие модельных упаковок реальным белковым структурам лишь для некоторых случаев. Чтобы учесть более сложную форму белков, мы перешли к сферическим упаковкам сильно анизотропных СЕ, моделируемых как последовательности перекрывающихся и неперекрывающихся дисков разных размеров. Полученные в рамках модели упаковки более точно воспроизводят расположение и ориентацию отдельных белков, а также проясняют происхождение хиральности в ряде небольших вирусных оболочек. Кроме того, вводя эффективные дисковые заряды в модели перекрывающихся дисков, мы рационализировали образование некоторых межбелковых связей [1].



Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00105, <https://rscf.ru/project/22-12-00105/>).

1. S.B. Rochal, O.V. Konevtsova, I.Y. Golushko and R. Podgornik. *Soft Matter*, 19(44), 8649-8658, (2023).

Использование сырья растительного происхождения для синтеза N-гетероциклических соединений и их применение в качестве жидких органических носителей водорода

Коновалова Д.А.^{1,2}, Коскин А.П.², Степаненко С.А.², Яковлев В.А.²

1. НГУ, Новосибирск

2. ФИЦ ИК СО РАН, Новосибирск

В настоящее время водород рассматривается как перспективный и экологически чистый энергоноситель. Тем не менее, из-за низкой гравиметрической плотности энергии и высокой взрывоопасности водорода необходима разработка эффективных методов его хранения и транспортировки. Одной из наиболее перспективных технологий является использование жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), которая основана на обратимом химическом связывании H_2 в составе органических соединений (углеводородов и N-гетероциклов). При этом для H_2 -насыщенных N-гетероциклов характерны меньшие температуры каталитического дегидрирования по сравнению с циклоалканами. Кроме того, N-гетероциклы являются менее летучими соединениями, что обеспечивает получение H_2 высокой чистоты. Это позволяет рассматривать N-гетероциклы как перспективные ЖОНВ субстраты, однако их недостатком является низкая доступность. С этой точки зрения, перспективным соединением является пергидрофеназин (ПГФ), который может быть получен из продуктов переработки лигноцеллюлозной биомассы. Кроме того, для ПГФ характерны высокие термостабильность и весовая емкость извлекаемого водорода (7.2 мас. %).

В данной работе разработан метод синтеза ПГФ, основанный на последовательных реакциях гидрирования и аминирования гваякола в присутствии H_2 с использованием никелевых и/или палладиевых катализаторов. Полученный ПГФ был исследован в реакции дегидрирования с использованием серии Pd-содержащих, а также серии высокопроцентных никелевых катализаторов (ВНК, 50-75 мас. % Ni), охарактеризованных комплексом физико-химических методов. Результаты исследований показали высокую эффективность ВНК в процессе дегидрирования ПГФ. Также для наиболее активного катализатора из Pd-содержащей серии и различных ВНК были проведены циклические испытания последовательных стадий запасаения и извлечения водорода. Было показано, что в течении пяти циклов гидрирования/дегидрирования ПГФ наблюдалась лишь незначительная потеря субстрата (менее 0.5 мас. %) при сохранении достаточной активности катализаторов. Таким образом, установлено, что получение H_2 из N-гетероциклов существенно снижает температуру процесса, что обеспечивает высокую чистоту извлекаемого H_2 и снижает энергозатраты на процесс дегидрирования.

Переработка лигнина содержащего сырья в биоуголь и водород в процессе микроволнового пиролиза

Константинов Г.И., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Ежегодно на предприятиях по переработке сельскохозяйственной продукции, деревообрабатывающих заводах, целлюлозно-бумажных комбинатах образуется большое количество неостребованной биомассы таких как сельскохозяйственные отходы и лигнин содержащее сырье. Их утилизация является серьезной проблемой как в масштабах Российской Федерации, так и мира в целом. Пиролиз с применением микроволнового излучения является перспективной технологией для получения ценных продуктов из отходов. С помощью микроволнового пиролиза отходы возможно преобразовать в ценные продукты с добавленной стоимостью такие как биоуголь и водород. Данная работа посвящена пониманию основ по созданию безотходной технологии по переработке неостребованной биомассы в ценные продукты, а также катализаторы для процессов, базирующихся на технологиях с применением МВИ.

В настоящей работе представлен оригинальный подход по получению углеродного адсорбента из различного лигнина содержащего сырья при воздействии микроволнового излучения с частотой 2.45 ГГц. Следует отметить, что ни один объект исследования не обладает достаточной способностью к поглощению МВИ и как следствие невозможно проведение карбонизации сырья. В работе были апробированы два подхода по интенсификации процесса карбонизации сырья. Первый подход заключается в смешении биомассы с углеродным материалом (сырье:углеродный адсорбент=5:1 по массе), который эффективно поглощает МВИ и позволяет разогреть реакционный объем реактора до рабочей температуры 800 °С. Второй подход заключается в модификации поверхности лигнина наноразмерными частицами металлов, обладающих высокой степенью поглощения МВИ. В ходе работы была продемонстрирована эффективность обоих подходов, позволивших получить как газовые продукты (H_2 , CO , CH_4), так и твердые углеродные материалы. В ходе исследования карбонизации сырья природного происхождения в токе CO_2 была изучена зависимость $S_{уд.}$, степени графитизации, морфологии поверхности получаемых углеродных материалов от времени карбонизации исходного лигнина, а также изучено влияние концентрации металлов на параметры процесса в целом. Было установлено, что полученные углеродные материалы на базе отходов сельскохозяйственной промышленности, а также ЦБХ обладают развитой пористой структурой и могут быть использованы как углеродные адсорбенты для очистки водных сред от органических загрязнителей. Также было показано, что полученные углеродные материалы могут быть использованы как катализаторы в процессах с использованием МВИ.

Пост-трансляционное дезамидирование и метилирование белков при болезни Альцгеймера

Копейкина А.С., Тарасова И.А.

ИНЭПХФ им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ РАН, Москва

Болезнь Альцгеймера (БА) является одной из самых распространенных типов деменции во всем мире. И, несмотря на большой интерес со стороны исследователей и неуклонный рост количества научных статей по данным PubMed, до сих пор остаются не ясны механизмы развития нейродегенеративных изменений. Определенные надежды возлагаются на применение омиксных подходов, которые дают возможность получить полную картину молекулярных событий, происходящих в клетке при данной патологии.

В этой работе с помощью различных биоинформатических подходов были проанализированы масс-спектрометрические данные, полученные для тканей головного мозга пациентов с БА и здоровых доноров. Для идентифицированных белков были выявлены более 37000 новых и ранее аннотированных модификаций и их локализаций в аминокислотных последовательностях, а также 31 дифференциально экспрессированных белков. Самыми частыми типами модификаций стали дезамидирование по N, Q, и цитруллинирование по R.

В ходе статистического анализа было идентифицировано около 1000 локализаций дезамидирования, цитруллинирования, фосфорилирования, метилирования, окисления и т. д., чья представленность в группе БА отличалась от группы здоровых доноров. Такое отклонение в протеомном профиле претендует на биологическую релевантность, и может иметь ключевое значение в развитии спорадической БА. Интересным наблюдением является снижение уровня цитруллинирования и метилирования в группе БА. Дополнительный анализ также показал новые локализации дезамидирования с последующим метилированием по N и Q. Они, как мы предполагаем, являются мишенями фермента L-изоаспартат O-метилтрансферазы, который ответственен за преобразование продуктов дезамидирования в биологически нейтральную форму. На данном этапе наши данные соотносятся с новой гипотезой патогенеза БА о снижении углеродного обмена в клетке [1].

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-45-00012.

[1] A. D'Alessandro, J. R. Lukens et al. The role of PIMT in Alzheimer's disease pathogenesis: A novel hypothesis // *Alzheimers Dement.* – 2023 – V.19 – P. 5296-5302.

Биокомпозитные полимерные материалы на основе модифицированной карбоксиметилцеллюлозы, обеспечивающие доставку антибактериальных средств

Костандян Е.С.¹, Ванюшенкова А.А.¹, Цырульников С.А.², Серегина Т.С.¹,
Лукина Ю.С.³, Дятлов В.А.¹

1. ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
2. НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи, Москва
3. ФГБУ «НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова», Москва

Применяющиеся в медицинской практике остеопластические материалы хоть и способны стимулировать рост новой ткани, однако не могут проявлять весь необходимый спектр лечебного действия для полного восстановления поврежденной кости. В некоторых случаях с целью обеспечения более комплексного терапевтического эффекта от использования имплантируемого материала целесообразно проводить его предварительную обработку. Одним из актуальных методов такой обработки является пропитка костно-пластических материалов биоразлагаемыми полимерными гелями, которые содержат в своем составе различные физиологически активные компоненты.

В настоящей работе был синтезирован гель на основе модифицированной карбоксиметилцеллюлозы, предназначенный для пропитки ксеногенных остеопластических материалов. В качестве основы для получения геля была выбрана карбоксиметилцеллюлоза, которую предварительно подвергали модификации посредством периодатного окисления. Полученное путем окисления диальдегидпроизводное далее смешивали с антибиотиком. Ковалентное связывание антибиотика с полисахаридной цепью позволяет снизить его бессистемное выделение в кровоток и направлено на локальное использование в необходимом месте. Химическую структуру синтезированного полимера исследовали методами ИК-спектроскопии, углеродной ЯМР-спектроскопии и MALDI-ToF масс-спектрометрией. Пропитанные синтезированным гелем костные матрицы были исследованы на возможность высвобождения антибиотика в опытах *in vitro* и на способность восстановления костных дефектов в опытах *in vivo*.

В результате исследований была установлена высокая антимикробная активность полученного геля к патогенной флоре, установлено, что выделение антибиотика из костного матрикса происходит локально и только в результате действия микроорганизмов. Помимо этого, было отмечено уменьшение общего уровня воспаления и нарастание костного вещества в месте костного дефекта у подопытных животных. Таким образом полученный гель может быть использован для пропитки костных материалов с целью придания им антимикробных свойств.

***In situ* мониторинг кросс-электрофильного сочетания винилиодида с метилиодидом в системе Pt^{II}-NaI-ацетон**

Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
ИНФОУ, Донецк

Металлы платиновой группы широко применяются в катализе и являются предметом изучения в металлоорганической химии: их комплексы служат ключевыми интермедиатами многих промышленно важных химических процессов. Реакционная способность комплексов платиновых металлов существенно отличается. Считается, что Pt менее реакционноспособна, чем ее более легкие аналоги: энергии диссоциации связи Pt-лиганд, как правило, больше, а кинетические барьеры реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования выше. Такая ситуация в сочетании с наличием магнитного изотопа ¹⁹⁵Pt со спином 1/2 (природное содержание ~33%) способствует широкому применению комплексов платины в качестве модельных соединений, позволяющих выявлять интермедиаты каталитических превращений и тем самым проливать свет на их механизмы.

Один из важнейших каталитических процессов – C-C-сочетание, совершившее настоящую революцию в искусстве создания C-C связей, что широко используется в синтезе фармацевтических препаратов, биологически активных соединений, полимерных материалов и т.п. Традиционно C-C сочетание осуществляется между нуклеофильным и электрофильным реагентами, первый из которых реагирует с металлическим центром посредством трансметаллирования, а второй – путем окислительного присоединения, обеспечивая высокую хемоселективность реакции. Однако количество коммерчески доступных C-электрофилов существенно больше, что стимулирует развитие концептуально иного подхода – кросс-электрофильного сочетания.

Мы сконструировали новую каталитическую систему кросс-электрофильного C(sp²)-C(sp³) сочетания при катализе [PtI₄]²⁻. Для выяснения деталей реакционного механизма была проведена идентификация интермедиатов каталитического превращения методами ЯМР- и масс-спектрометрии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии. В докладе будут сопоставлены результаты эмпирического подхода к изучению реакции кросс-электрофильного сочетания C₂H₃I и CH₃I с теоретическим моделированием энергетического профиля методами DFT для уяснения механизма каталитического превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FRES-2023-0005 «Каталитические превращения углеводородов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C-C, S-O и C-элемент».

Супрамолекулярные системы на основе биамфифильных ПАВ: самоорганизация и функциональная активность

Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Дизайн амфифильных соединений, отвечающих критериям биосовместимости, биоразлагаемости, низкой токсичности и способности к мультицентровым взаимодействиям, является актуальной задачей. Перспективными объектами с этой точки зрения являются биамфифильные поверхностно-активные вещества (БПАВ). Поэтому в рамках работы синтезированы амфифильные соединения нового типа – биамфифильные ПАВ, которые имеют в составе амфифильный катион морфолиния и различные амфифильные анионы: додецилсульфат-анион (Мор-*n*(ДС); Рис. 1а), а также дезоксихолат-анион (Мор-*n*(ДХ); Рис. 1б).

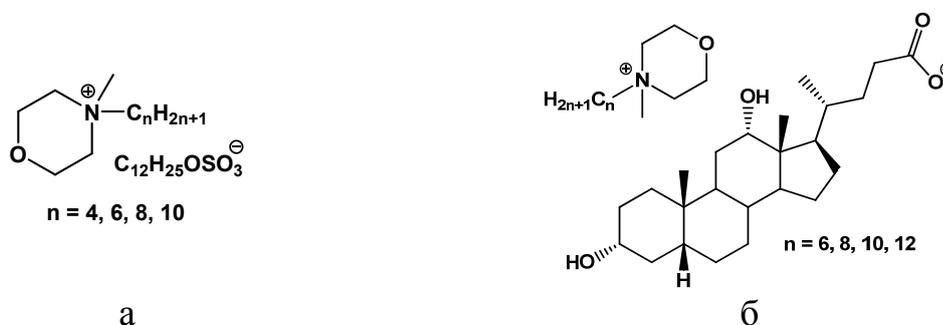


Рисунок 1. Структурная формула биамфифильных ПАВ: а) Мор-*n*(ДС); б) Мор-*n*(ДХ).

Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, флуоресцентная спектроскопия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, просвечивающая электронная микроскопия, спектрофотометрия) изучена способность БПАВ к самоорганизации в водных растворах, а также солубилизационная активность. Для обоих гомологических рядов показано, что увеличение длины углеводородного радикала на два углеродных атома у амфифильного катиона приводит к снижению порогов агрегации систем в 1.5-2 раза. В системах происходит формирование наноразмерных агрегатов различной морфологии с гидродинамическим диаметром от 2 до 300 нм в зависимости от длины радикала у катиона морфолиния и от концентрации БПАВ. Спектрофотометрическим методом установлена значительная солубилизационная способность биамфифилов по отношению к модельному красителю Оранж ОТ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01035, <https://rscf.ru/project/23-73-01035/>

Исследование влияния условий получения наночастиц на основе биоразлагаемого поли(D,L-лактида-со-гликолида) на их физико-химические свойства для создания систем адресной доставки лекарств

Кузнецова Е.В.¹, Коньшина Е.А.^{1,2}, Калинин К.Т.¹, Седуш Н.Г.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,3}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. МФТИ, Долгопрудный

3. ИСПМ РАН, Москва

Биоразлагаемые сополимеры поли(лактид-со-гликолид) (ПЛГА) и материалы на их основе находят широкое применение для различных биомедицинских приложений. Например, микро- и наночастицы ПЛГА могут быть использованы в качестве систем адресной доставки широкого спектра биологически-активных веществ, в том числе лекарственных средств. Физико-химические свойства ПЛГА частиц можно регулировать в зависимости от биомедицинской задачи, варьируя как химический состав исходного сополимера, так и параметры получения частиц.

В рамках работы с использованием катализатора субсалицилата висмута синтезировали ПЛГА сополимер с мольным соотношением звеньев ЛА:ГК = 75:25 мол.% ($M_w = 68000$ г/моль, ИП = 1,9). Водные дисперсии полимерных наночастиц получали наноосаждением: органическая фаза представляла собой раствор ПЛГА в ацетоне, водная фаза – раствор стабилизатора поли(винилового спирта) (ПВС) ($M_w = 30000$ – 70000 г/моль, гидролизованный 87–90%) в воде. Целью данной работы являлось исследование влияния условий наноосаждения на параметры формируемых ПЛГА наночастиц. Обнаружено, что увеличение концентрации органической фазы ($C_{\text{ПЛГА/ац}}$) от 1 до 15 мг/мл при постоянной концентрации водной фазы ($C_{\text{ПВС/вода}} = 5$ мг/мл) приводит к росту размера ПЛГА частиц от 100 до 200 нм, снижению величины их ИП от 0,3 до 0,1 и увеличению абсолютной величины электрокинетического потенциала $|\zeta|$ от $|-5|$ до $|-12|$ мВ. В свою очередь, рост $C_{\text{ПВС/вода}}$ от 2,5 до 25 мг/мл (при постоянной $C_{\text{ПЛГА/ац}} = 5$ мг/мл) слабо влияет на размер и ИП ПЛГА частиц, однако приводит к снижению скорости высвобождения загруженного в частицы гидрофобного агента доцетаксела.

Обнаруженные в работе зависимости позволили установить оптимальные параметры получения ПЛГА наночастиц, обеспечивающие формирование устойчивых к изменению рН, температуры и ионной силы раствора частиц с «настраиваемой» эффективностью загрузки и скоростью высвобождения модельного лекарственного вещества доцетаксела.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Оптическое детектирование поглощенной дозы с помощью органических красителей

Кузьмин В.А., Колыванова М.А., Морозов В.Н.
ИБХФ РАН, Москва

Проблема дозиметрии является краеугольным камнем эффективного и безопасного использования ионизирующего излучения. В настоящее время перед промышленностью, энергетикой, материаловедением, сельским хозяйством, а также многими другими областями экономики стоит задача регистрации доз 10^{-6} – 10^{10} Гр от источников излучения различной природы и характеристик в самых разнообразных условиях. К примеру детектирование относительно низких доз ($\sim 10^{-3}$ – 10^2 Гр) является критической задачей для подходов лучевой и ядерной медицины, тогда как инактивация инфекционных возбудителей путем радиационной обработки/стерилизации медицинских расходных материалов и оборудования обычно требует значительно более высокого воздействия ($\sim 10^3$ – 10^5 Гр), а задачи радиационно-химической и ядерной технологии оперируют дозами вплоть до $\sim 10^{10}$ Гр. Глобальная роль радиационных технологий со временем возрастает, возрастает потребность в использовании простых методов быстрого обнаружения ионизирующего излучения.

Органические красители представляют значительный интерес для разработки химических дозиметрических систем с оптическим откликом самого широкого профиля – от радиационной стерилизации до различных медицинских приложений. Действие радиации на органические красители активно изучают с середины прошлого века, однако, в части их дозиметрических приложений исследования довольно мало-масштабны и весьма несистемны. С целью развития фундаментальных представлений о возможностях систем на основе органических красителей на примере представителей классов бисбензимидазолов, куркуминоидов дифторида бора и производных BODIPY в настоящем докладе рассмотрены методы оптической регистрации поглощенной дозы с использованием спектральных методов. Показано многообразие ответов органических красителей на радиационное облучение, влияние структур молекул на величину отклика, а также обсуждена роль растворителей.

Методики определения огнестойкости полимерных материалов на основе синтетических смол армированных стекловолокном с добавлением фосфорсодержащих и углеродсодержащих антипиренов

*Куликов И.В.^{1,2}, Трубачев С.А.^{1,3}, Палецкий А.А.¹, Соснин Е.А.^{1,3},
Сагитов А.Р.^{1,3}, Чернов А.А.¹, Шмаков А.Г.¹*

1. ИХКГ им. Воеводского СО РАН, Новосибирск
2. НГПУ, Новосибирск
3. НГУ, Новосибирск

Данная работа посвящена изучению огнестойкости трудногорючих полимерных материалов на основе синтетических смол, армированных стекловолокном (стеклопластики). Были исследованы полимеры без добавок и с различными огнетушащими добавками (антипирены) на основе фосфора и на основе наночуглеродных материалов.

В ходе работы были проведены как стандартные тесты на горючесть, так и эксперименты по горению стеклопластиков в противотоке с окислителем, с определением характеристик горения и термического разложения стеклопластиков: скорость распространения пламени по поверхности полимера, кислородный индекс (минимальная концентрация кислорода, необходимая для поддержания процесса горения), тепловыделение и дымообразование. Также были проведены эксперименты по распространению пламени сверху-вниз под действием внешнего радиационного нагревателя, имитирующего источник тепла, который может присутствовать в бытовых условиях: двигатель, радиатор, пламя. Такая постановка эксперимента является более приближенной к условиям реального пожара, что позволяет изучить материалы, не поддерживающие горение при нормальных условиях. С помощью данных термогравиметрического анализа были определены кинетические параметры пиролиза материалов: предэкспоненциальный множитель, энергия активации, порядок реакции. Для оценки возможности использования материалов в промышленности была исследована физико-механическая стойкость полимеров.

В результате, было продемонстрировано, что добавки антипиренов улучшают огнестойкость полимерных материалов, приводя к увеличению кислородного индекса, снижению скорости распространения пламени при стандартных условиях и при условиях приближенных к условиям реального пожара. При этом добавление огнетушащих соединений не приводило к значительному снижению физико-механических свойств.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №. 20-19-00295

Изучение взаимодействия одномолекулярных магнитов с ферромагнитными микрочастицами

Куницына Е.И., Моргунов Р.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Магнитные свойства обычных магнитов определяются коллективным поведением миллионов атомов с неспаренными электронными спинами. Однако одномолекулярные магниты (SMM) отличаются тем, что содержат только один спиновый центр. Благодаря своей небольшой размерности и однородности SMM являются многообещающими кандидатами для использования в качестве устройств для магнитной записи/хранения данных и квантовых вычислений. Однако их применение ограничивается двумя факторами: остаточной намагниченностью при низких температурах и трудностью взаимодействия с твердыми материалами.

В нашей работе мы сосредоточились на изучении взаимодействия SMM с ферромагнитными микрочастицами, что является ключом к интеграции этих молекул в гибридные металлоорганические структуры и созданию, например, молекулярных спиновых клапанов. В работе показан метод функционализации микропорошков молекулярных магнитов.

Было установлено, что введение комплексов Er^{3+} в ферромагнитные среды приводит к изменению их магнитной релаксации. Обнаружено два способа влияния микрочастиц на релаксацию ионов Er^{3+} : во-первых, химическое связывание соединения с поверхностью металла, во-вторых, магнитодипольное взаимодействие, обусловленное остаточной намагниченностью матрицы. Магнитной релаксацией можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, что обеспечивает эффект остаточной памяти и желаемую скорость релаксации. При смешивании ферромагнитных размагниченных микрочастиц с комплексом молекулярного магнетика было обнаружено появление релаксационных максимумов на частотной зависимости магнитной восприимчивости даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Ни ферромагнитные микрочастицы металла, ни молекулярные комплексы не проявляли магнитной релаксации в диапазоне частот от 0.1 до 1400 Гц, доступном для СКВИД-магнитометра. Однако в прессованной смеси композитного материала из этих компонент сигнал магнитной релаксации достигал максимума при частоте около 1 кГц. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) композиционного материала показала окисление 10-координационного комплекса при контакте с поверхностью размагниченных металлических микросфер.

Наши результаты подчеркивают перспективы использования SMM в различных технологических приложениях и открывают новые пути для развития молекулярной электроники.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН

Композиционные гель-волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с высокой степенью наполнения

*Куркин Т.С.¹, Тикунова Е.П.¹, Голубев Е.К.^{1,2}, Вороненков А.В.¹, Лебедев О.В.¹,
Озерин А.Н.¹*

1. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данном сообщении будут представлены результаты комплексного исследования структуры и свойств композиционных гель-волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированных электропроводящим углеродным наполнителем. Полученные композиционные материалы обладают двумя особенностями:

1) Реакторный порошок СВМПЭ, использованный при проведении процесса гель-формования волокон, обладает особенной морфологией, которая допускает его переработку по безрастворной технологии, наряду с гель-процессом. Это позволяет корректно сопоставлять свойства композитов одинакового брутто-состава, полученных разными способами – через формирование геля с равномерным распределением наполнителя по объему, и через твердофазную переработку, приводящую к возникновению предельно сегрегированной структуры наполнителя в полимерной матрице.

2) Было установлено, что гель-формование СВМПЭ с использованием терпентинного масла в качестве растворителя позволяет варьировать степень наполнения волокон СВМПЭ углеродным наполнителем в широких пределах. Так, в работе были получены гель-волокна СВМПЭ, содержащие 25, 50 и 75 мас.% электропроводящего технического углерода П-267Э. Эти концентрации наполнителя превышают порог перколяции, в результате чего гель-волокна СВМПЭ приобретают способность проводить электрический ток.

В представленном докладе будут обсуждаться особенности формирования высоконаполненных гель-волокон СВМПЭ и результаты исследования их структуры методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Будет показано влияние степени наполнения на механические и электрофизические характеристики гель-волокон, и выполнено сопоставление полученных результатов с характеристиками ориентированных наполненных композитов СВМПЭ, полученных методом твердофазной переработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00359).

Особенности изменения величин зарядов на атомах N и H связи N-H молекулы карбазола в неполярных растворителях по данным ИК спектроскопии и ДФТ расчётов

Ходиев М.Х.¹, Лаврик Н.Л.²

1. Таджикский национальный университет, г. Душанбе

2. ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск

Проблема эффективности межмолекулярного взаимодействия ММВ является предметом давнего внимания исследователей. В настоящее время надёжно установлено, что спектральные свойства растворенного вещества зависят от свойств окружающей среды. Несмотря на многолетнюю историю исследования влияния ММВ как экспериментального, так и квантово химического, систематического изучения влияния ММВ на заряды молекулы в среде в зависимости от ε не было. В частности, отсутствует информация о влиянии ММВ на изменение величины зарядов на атомах N и H связи N-H в молекулах класса азолов.

В настоящей работе для изучения влияния ММВ на 1) изменение положения частоты максимума полосы N-H колебания и на 2) изменение величины зарядов q на атомах N и H связи N-H молекулы карбазола были проведены ИК эксперименты и квантово химические расчеты зарядов на атомах N и H связи N-H в мало полярных ($\varepsilon < 5$) растворителях (CCl_4 , C_6H_{14} , CHCl_3 и C_6H_6).

Экспериментально было установлено, что полоса N-H колебания молекулы карбазола в конденсированной неполярной среде претерпевает низкочастотный сдвиг относительно газовой фазы. Квантово-химические расчёты, проведённые методом функционала электронной плотности B3LYP/6-31G с использованием комплекса программ Gaussian, также показали низкочастотный сдвиг полосы N-H колебания молекулы карбазола.

Рассчитанные квантово химически величины зарядов q на атомах N и H связи N-H молекулы карбазола показали, что на атомах N и H они возрастают с ростом полярности среды ε и с увеличением экспериментально наблюдаемого сдвига полосы N-H колебания. Выявлено, что скорость возрастания зависит от электроотрицательности боковых атомов растворителя, а именно: для хлор содержащих растворителей (CCl_4 , CHCl_3) она выше, чем для водород содержащих растворителей (C_6H_{14} , C_6H_6).

Описание вибронных спектров фотоактивных органических молекул и их агрегатов полуклассическими моделями

Лебедев-Степанов П.В.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Применение упрощенных классических представлений о квантовых микросистемах иногда позволяет параметризовать определенные их свойства в терминах классических понятий и соответствующих макроскопических измерений. Примером служит применение в молекулярной спектроскопии модели реактивного поля Онзагера для описания спектральных проявлений неспецифической сольватации [1]. Другой пример – описание параметрического уширения вибронного спектра органического красителя квантовой моделью [2-4], классический аналог которой представлен на Рис. 1 [4].

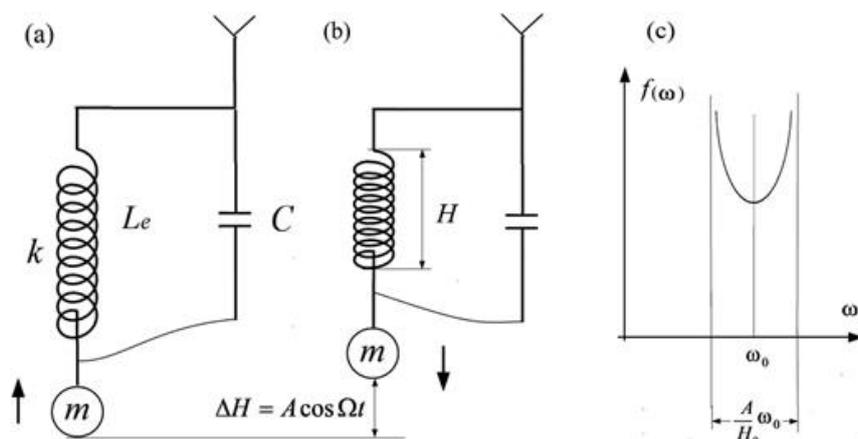


Рис.1. (a) и (b) Детекторный радиоприемник с медленно колеблющейся длиной катушки индуктивности представляет собой радиотехнический аналог вибронной π -сопряженной молекулярной системы (показаны две разные фазы колебания пружины). Резонансный LC -контур поглощает радиоволны на частоте ω , модулированной малыми параметрическими колебаниями с частотой Ω пружинного маятника, выполняющего также роль катушки индуктивности ($\Omega \ll \omega$). (c) Классический спектр частот поглощения контура.

В докладе рассматривается возможность приближенного описания ширины и положения максимума вибронной линии хромофора органической молекулы-мономера, а также агрегата таких молекул полуклассическими радиофизическими и механическими моделями.

1. Степко А.С., Медведева А.А., Кошкин А.В., Лебедев-Степанов П.В. Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 12. С. 1502.
2. Lebedev-Stepanov P.V. Dokl. Phys. 2021. V. 66, P. 277.
3. Lebedev-Stepanov P. Encyclopedia (MDPI) 2023, V. 3, P. 430.
4. Lebedev-Stepanov P. AIP Advances. 2021.V.11. P. 035115.

Электрохимические характеристики композитных материалов положительного электрода на основе слоистого оксида марганца-кобальта для натрий-ионных аккумуляторов

Лочина А.А.^{1,2}, Каюмов Р.Р.¹, Шмыглева Л.В.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МФТИ (НИУ), Долгопрудный

Одной из главных задач современной энергетики является разработка пост-литиевых источников тока, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА) с улучшенными электрохимическими характеристиками. По этой причине необходим поиск и исследование новых электродных материалов. Перспективными активными материалами положительного электрода являются слоистые оксиды на основе марганца и кобальта, обладающие высокой удельной емкостью и циклической стабильностью. Поэтому в данной работе был синтезирован и охарактеризован оксид $P2\text{-Na}_{0.68}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$, определена его ионная и электронная проводимость, а также найдены пороги перколяции его смесей с углеродными добавками. Целью исследования было найти лучшую углеродную добавку к активному материалу и ее оптимальное содержание для получения наилучших электрохимических характеристик.

Активный материал был синтезирован из нитратов Mn и Co методом самовоспламенения с последующим отжигом. Структура свежеприготовленных образцов была охарактеризована методом рентгеновской дифракции, морфология определена с помощью сканирующей электронной микроскопии, а элементный состав - с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Ацетиленовая сажа, Vulcan XC-72 и углеродные нанотрубки использовались в качестве углеродных добавок. Проводимость исследовалась методом импедансной спектроскопии. Были изготовлены положительные электроды, которые затем использовались в полужайках НИА с жидким электролитом. Электрохимические свойства ячеек были охарактеризованы методом гальваностатического заряда-разряда, импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

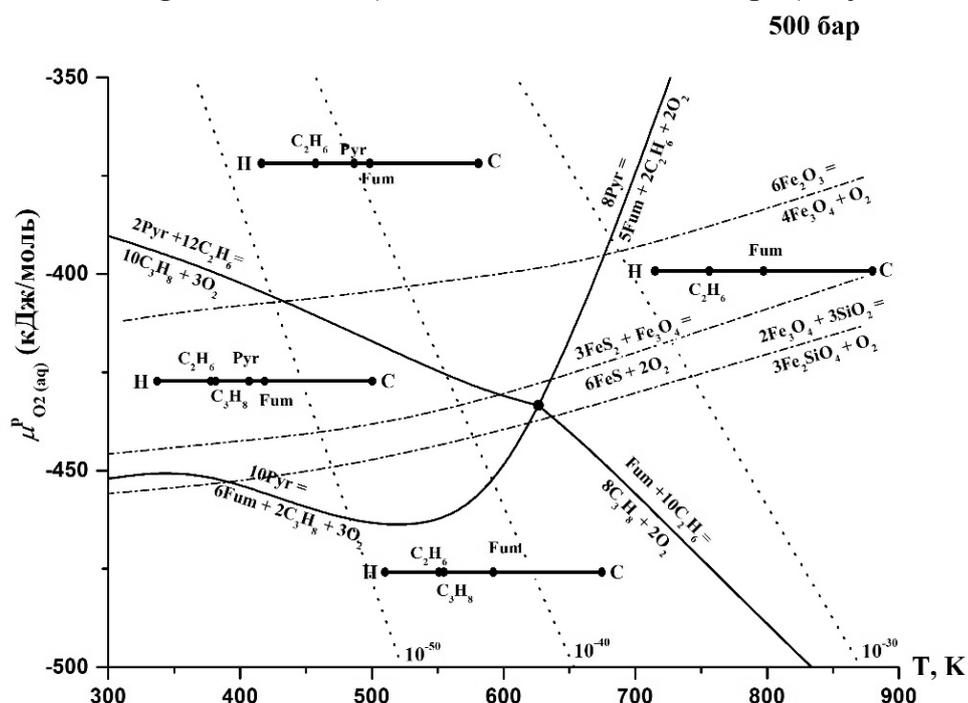
Наилучшие электрохимические характеристики показали ячейки НИА с ацетиленовой сажой в составе композитного материала положительного электрода: разрядную емкость до 120 мАч/г и стабильную кулоновскую эффективность 83% на протяжении 10 циклов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No. 24-29-00484, <https://rscf.ru/project/24-29-00484/>.

Углеводородный фундамент пребиотических автокаталитических сетей фиксации CO₂ на древней Земле

Маракушев С.А., Белоногова О.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

В докладе приводится термодинамическое обоснование участия глубинных углеводородных флюидов в формировании автокаталитических сетей фиксации CO₂, которые являлись предшественниками зародившегося в древних гидротермальных системах хемоавтотрофного метаболизма. Показано, что углеводородная двухкомпонентная С–Н флюидная система, вступая в окислительную гидротермальную обстановку земной коры (в определенном минеральном окружении) трансформировалась в трехкомпонентную С–Н–О систему, формируя пул интермедиатов автокаталитических сетей (первичные биохимические сети) в обратимых метастабильных парагенезисах (ассоциациях, assemblages) с углеводородами.



Фазовые взаимоотношения водных фумарата (**Fum**), пирувата (**Pyr**), этана (**C₂H₆**) и пропана (**C₃H₈**) с гидротермальным минеральным редокс окружением (стандартные кислородные минеральные буферы: **QMF**, **PPM** и **NM**) на диаграмме температура (Т, К) – химический потенциал водного молекулярного кислорода ($\mu_{O_2} = RT \ln \alpha_{O_2(aq)}$) при давлении 500 бар. Каждая фаза обозначена линейными диаграмками парагенезисов. Пунктирные линии (10^{-n}) – изоактивности (α_{O_2} , М) водного молекулярного кислорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Регистрационный номер 1022040700256-5-1.4.3 (FFSG-2024-0004)).

Участие ионов железа в окислительных процессах в биологических системах разной сложности

Машукова А.В., Швыдкий В.О., Шишкина Л.Н.
ИБХФ РАН, Москва

Окислительные процессы играют важную роль как в функционировании мембран сложных биологических объектов, так и в поддержании баланса окислительных-восстановительных процессов в природной воде. Ионы железа, являясь основным элементом гемоглобина, обуславливают насыщение клеток кислородом, однако при поступлении в организм в больших концентрациях, обладают токсическим действием, инициируя процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ).

Цель работы – изучить влияние ионов двухвалентного железа на регуляцию окислительных процессов в широком диапазоне концентраций. Для выявления их участия на разных стадиях регуляции ПОЛ, использовали модельную систему низкотемпературного автоокисления лецитина в дистиллированной воде.

Состав липидов лецитина определяли методом тонкослойной хроматографии с последующей УФ-спектрометрией. Способность фосфолипидов (ФЛ) лецитина образовывать комплексы с ионами железа в диапазоне концентраций 10^{-6} — 10^{-4} М определяли, используя математическую обработку УФ-спектров лецитина и его смесей в дистиллированной воде по методу Гаусса. Полученные соотношения содержания кетодиенов и диеновых конъюгатов в зависимости от способности субстрата к окислению, не во всех случаях носит линейный характер. При высоких значениях отношения суммы более легкоокисляемых фракций к сумме более трудноокисляемых фракций, характерная линейная зависимость от концентрации ионов Fe^{2+} отсутствует.

Выявленная однотипность участия ионов железа на разных стадиях процесса окисления в биологических системах разной сложности в зависимости от концентрации ионов металла и степени окисленности субстрата позволяет использовать модельную систему низкотемпературного окисления лецитина и его способности к комплексообразованию с ФЛ в водной среде для оценки формирования последствий воздействия химических токсикантов на организм.

Работа выполнена в рамках госзадания Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН № 44.4 (регистрационный номер 0084-2019-0014).

Анализ структуры турбулентного пламени на основе оптических методов исследования

Медведев С.П., Бетев А.С., Андержанов Э.К., Тереза А.М., Холик С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Для разработки эффективных и безопасных способов сжигания газов, необходимо знать, как меняется режим горения при варьировании состава смеси и интенсивности турбулентности. Практический интерес, в том числе с точки зрения проблем взрывобезопасности представляет турбулентное горение смесей водород – воздух.

Эксперименты проведены в камере сгорания сферической формы с внутренним диаметром 150 мм, оборудованной четырьмя симметрично расположенными восьмиллопастными турбулизаторами, которые приводятся во вращение электродвигателями. В дополнение к традиционной методике регистрации теневой картины течения проводилась съемка с помощью высокоскоростной инфракрасной камеры. Параллельная визуализация различными методами расширяет возможности исследования структуры и динамики турбулентных пламен в ультрабедных и бедных смесях водород–воздух.

На основе анализа результатов экспериментов по распространению турбулентного пламени в смесях с содержанием от 5% до 8% водорода в воздухе предложен подход, позволяющий классифицировать наблюдаемые режимы горения. Детальное изучение пламени, визуализированное посредством параллельной съемки, выявляет характерные элементы его локальной структуры, которые могут давать существенный вклад в общую динамику роста или затухания очагов горения. Проведено обобщение результатов с учетом изменения числа Карловица, обусловленного обеднением смеси или повышением интенсивности турбулентности.

Изотопно-меченые реагенты для выяснения механизмов газофазного каталитического гидрохлорирования ацетилена

Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.
ИНФОУ, Донецк

Поливинилхлорид (ПВХ), получаемый полимеризацией винилхлорида мономера (ВХМ), является третьим по объему производства синтетическим пластиком в мире после полиэтилена и полипропилена. Мировой объем производства ВХМ приближается к 50 млн т/год, и более половины его производится в Китае, причем преимущественно (~80%) методом каталитического газофазного гидрохлорирования ацетилена. Промышленным катализатором служит летучая и высокотоксичная сулема на активированном угле, HgCl_2/C . Вызовы современности накладывают требования скорейшей замены такого катализатора промышленно эффективным и экологически безопасным, что возможно при понимании механизма реакции. Однако формирование четких представлений о механизмах каталитических превращений обычно затруднено, поскольку большинство процессов протекает в последовательности достаточно большого набора элементарных стадий.

Одной из важных задач на пути решения этой проблемы является выявление лимитирующей стадии, играющей решающую роль в механизме реакции. Еще одну возможность получения механистических представлений может дать изменение хемоселективности процесса при варьировании его параметров. Однако такой прием не подходит для гидрохлорирования ацетилена, где селективность по винилхлориду близка к 100 %. В этом случае некоторую информацию о механизме реакции может дать ее стереоселективность. Решение обоих вопросов возможно при проведении реакции с использованием изотопно-меченых реагентов, поскольку этот подход дает информацию как о лимитирующей стадии (и структуре переходного состояния), так и о стереоселективности реакции.

В докладе будут представлены результаты исследования механизма газофазного гидрохлорирования ацетилена с использованием изотопно-меченых реагентов на массивных предварительно механоактивированной соли PdCl_2 и на нанесенных на активированный уголь гетерогенных катализаторах. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с результатами DFT-моделирования энергетического профиля реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FRES-2023-0005 «Каталитические превращения углеводородов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C-C, S-O и C-элемент».

Горение ацетона в пучке цилиндрических сосудов

Михалкин В.Н.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Исследование горения жидкостей одновременно в нескольких резервуарах представляет бесспорный интерес как с теоретической, так и практической точки зрения для обеспечения взрывобезопасности при работе с большими количествами ЛВЖ и ГЖ. В зависимости от расстояния между резервуарами может существенно меняться уровень жидкости в них при котором прекращается горение. В качестве исследуемой жидкости использовался ацетона.

Целью исследования является изучение горения ацетона в пучке цилиндрических сосудов, изменение формы пламени и скорости выгорания при изменении положения уровня ацетона в процессе горения.

Для реализации поставленной задачи использовали видео регистрацию пламени ацетона, налитого до одинакового уровня в несколько цилиндрических стеклянных сосудов одинакового диаметра. Съёмка пламени диффузионного горения ацетона проводилась аналогично [1] в темном закрытом помещении на фоне черного экрана. Видео регистрация производилась камерой Nikon D800 с частотой съемки 50 кадров в сек и размером кадра 1280x720 пикселей.

В результате обработки фотокадров пламени регистрировали положение уровня ацетона от открытого края резервуара и вычисляли скорость выгорания, которая уменьшалась при понижении уровня ацетона.

Получены экспериментальные данные уровня ацетона в резервуарах, при котором горение прекращается. Исследовано изменение скорости выгорания ацетона в резервуарах при понижении уровня жидкости и количества сосудов в пучке.

Обнаружено, что в пучке сосудов прижатых друг к другу образуется общий факел пламени, который с понижением уровня жидкости распадается на индивидуальные, деформированные к оси пучка сосудов.

Показано, что при увеличении количества сосудов с ацетоном в пучке величина уровня затухания горения не линейно увеличивается.

Экспериментально обнаружено, что при увеличении расстояния между сосудами в пучке величина уровня затухания горения уменьшается до значения, полученного для одного сосуда.

1. Михалкин В.Н. Материалы тридцать второй международной научно-технической конференции "Системы безопасности – 2023". – М.: Академия ГПС МЧС – 2023. – С.272–277.

Изучение работы одно- и биферментных сенсоров, созданных на основе полиэлектролитных микрокапсул, содержащих ферменты уреазы и пероксидазы хрена

Монтрель Н.В.¹, Фомкина М.Г.²

1.ФГБОУ ВО РОСБИОТЕХ, Москва

2.ИТЭБ РАН, Пущино.

В настоящей работе исследовалась каталитическая активность ферментов уреазы и пероксидазы хрена (ПХ), заключенных в трех, пяти и семислойные полиэлектролитные (ПЭ) микрокапсулы [1-2]. Выявлено, что активность ферментов зависит от знака заряда внутренней поверхности нанопленки ПЭ, контактирующей с ферментом, и в меньшей степени зависит от количества слоев ПЭ оболочки. Фермент ПХ, инкапсулированный в микрокапсулы с положительно заряженной внутренней оболочкой имеет лучшее сродство к субстрату пероксида водорода и обладает каталитической активностью примерно в два раза выше, чем инкапсулированный в микрокапсулы с отрицательно заряженной внутренней оболочкой. Инкапсулированный фермент уреазы, контактирующий с ПЭ полистирол сульфонат, был способен детектировать собственный субстрат мочевины в диапазоне концентраций $2 \times 10^{-4} \text{М} - 10^{-2} \text{М}$.

В данной работе также исследовались каталитические характеристики биферментной системы уреазы-пероксидазы хрена (уреазы-ПХ). Эти два фермента были инкапсулированы одновременно в трехслойную, а затем и пятислойную микрокапсулы. Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами показано, что уреазы-ПХ, заключенные в одну капсулу совместно, способны детектировать собственные субстраты. Показано, что каталитическая активность этих ферментов в биферментной системе практически не отличается от их активности в одноферментных системах.

Список литературы.

1. Фомкина М.Г., Минкабирова Г.М., Монтрель А.М., Ибадуллаева С.Ж. Поиски путей повышения каталитической активности инкапсулированной пероксидазы хрена // Биофизика. 2019. Т. 64. № 1. С. 39-47. DOI: 10.1134/S0006302919010058
2. Е.А. Ягольник, М.Г. Фомкина, Е.А. Замятина, Н.О. Аппазов, С.Ж. Ибадуллаева, Ю.А. Ким. Полиэлектролитные микрокапсулы с инкапсулированной уреазой: изменений рН среды гидрофобным флуоресцентным зондом. Известия ТулГУ. Естественные науки. 2019. Вып. 2, с. 3-14.

Исследование flash-эффекта радиационного облучения с помощью физико-химических модельных систем

Морозов В.Н., Колыванова М.А., Кузьмин В.А.
ИБХФ РАН, Москва

Лучевая терапия является традиционным методом лечения широкого спектра онкологических заболеваний, а также ряда патологий неопухолевой природы. Однако, одним из главных ее ограничений по-прежнему остается токсичность радиационного облучения для здоровых тканей. По этой причине с целью снижения дозовой нагрузки на окружающие опухоль ткани и органы применяются различные техники фракционирования дозы (например гипер- или гипофракционирование), комбинирование лучевой терапии с химио- или иммунопрепаратами, радиопротекторами или радиосенсибилизаторами. Весьма многообещающим методом может оказаться использование так называемой FLASH-терапии, оказывающей при сохранении терапевтического эффекта весьма щадящее воздействие на здоровы ткани. В последние годы это направление является одним из наиболее активно развивающихся в области дистанционной лучевой терапии. Технически различия FLASH- и традиционного облучения состоит в скорости доставки дозы: если в рутинной практике мощность дозы обычно составляет от 0.2 до 10 Гр/мин, то для наблюдения FLASH-эффекта определен эмпирический порог в 40 Гр/с. В научной литературе, однако, имеются довольно противоречивые данные об этом эффекте, а его природа остается до конца не определенной, что делает весьма актуальной задачу системного и разностороннего исследования FLASH-эффекта.

В настоящем докладе кратко рассматривается общее состояние проблемы FLASH-облучения и наиболее значимых результатов, достигнутых в этом направлении, а также приводятся собственные результаты исследования FLASH-эффекта с использованием физико-химических модельных систем. Отдельное внимание уделяется проблеме дозиметрического сопровождения экспериментов.

Полимерные композиты наноцеллюлозы и порошковой целлюлозы

Мясоедова В.В.^{1,2}, Чуев Е.А.¹, Голобоков Д.А.¹

1. АО «ГК «Титан», Омск

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Создание инновационных полимерных композитов актуально в научно-практическом плане. Возможности широкого применения полимерных нанокомпозитов в критически важных отраслях промышленности, автомобилестроении, текстильной промышленности, строительстве и сельском хозяйстве приводит к необходимости разработки теоретических основ и технологий получения материалов с заданными свойствами.

Одним из наиболее перспективных дисперсных наполнителей в композитах является наноцеллюлоза. Это связано с высокой удельной поверхностью наночастиц, низким коэффициентом теплового расширения и большого количества гидроксильных групп. Кроме того, они могут способствовать прозрачности при введении в полимерную матрицу, высокой кристалличности, удовлетворительным барьерным свойствам, особенностям строения поверхности, повышенным значениям прочности на разрыв, и фактам биоразлагаемости. Все это приводит к росту числа публикаций и повышенному интересу со стороны индустриальных компаний.

В качестве матриц могут служить полимеры различной химической природы и функциональности, например, термопласты (полиолефины, полистирол, ПЭТ, полибутилен адипат-терефталат и полимолочная кислота. Введение в такие полимеры наноцеллюлозы выше определенных концентраций приводит к снижению механических свойств композитов. Для предотвращения этих фактов необходимо использовать компатибилизаторы, либо модифицировать поверхность целлюлозы для достижения лучшего смешения. Реактопласты, не поддающиеся повторному формованию (полиуретан, эпоксидные смолы, мочевиноформальдегидная смола и др.) за счет введения целлюлозных нанокристаллов могут значительно повысить величины модуля Юнга, а также прочности, жёсткости и регулировать термостабильность.

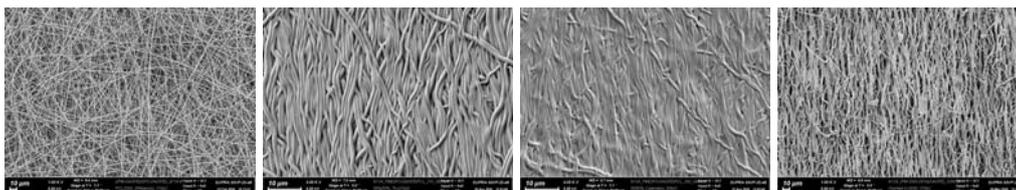
Для введения наноцеллюлозы в эластомерные матрицы необходимо их модифицировать, поскольку эластомеры трудно совместимы с дисперсными наполнителями. Также при формировании композитов из эластомера и дисперсной целлюлозы необходимо контролировать факторы переработки, чтобы избежать деструкции. При выполнении всех требований можно получить материал с повышением прочности на разрыв до 100 раз, а также увеличенными значениями модуля Юнга и прочности.

Пористые полиимидные маты в качестве мембран для ультрафильтрации, приготовленные на основе электроосажденных сополи(уретан-имидов), подвергнутых последовательным операциям каландрирования и отжига

Нестерова А.С.^{1,2}, Диденко А.Л.¹, Иванькова Е.М.², Ваганов Г.В.², Камалов А.М.², Крафт В.Е.², Анохина Т.С.¹, Борисов И.Л.¹, Малахов А.О.¹, Кудрявцев В.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИВС РАН, Санкт-Петербург

Путем каландрирования и последующего термоотжига нетканых сополи(уретан-имидных) матов, полученных на основе пиромеллитового диангида, диаминодифенилового эфира и поликапролактона, приготовлены целевые полиимидные материалы, перспективные в качестве ультрафильтрационных мембран. Ниже на СЭМ фотографиях представлены каландрированные и отожжённые мембраны на разных стадиях отжига от 170 до 350 °С.



Маты получены путем электроосаждения из растворов форполимеров сополи(уретан-имидов) в амидных растворителях. Маты имели структуру плотно переплетенных цилиндрических микроволокон. Методом высокотемпературного каландрирования проведена компактизация структуры матов. Далее с целью изменения химической структуры полученных сополи(уретан-имидных) матов осуществлена селективная термодеструкция уретановых блоков в сополимерах с целью получения материалов (матов) с химической структурой полиимида. На всех стадиях приготовления полиимидных матов полимеры исследовались методами СЭМ, ДМА, ДСК, определены деформационно-прочностные свойства матов. По результатам анализа свойств приготовленных полиимидных матов, включая устойчивость в агрессивных средах, сделано заключение о возможности их использования в процессах микрофильтрации кислых водных растворов и растворов в амидных растворителях, используемых в фармацевтике, а также мембран для ультрафильтрации после дальнейшей оптимизации физической структуры разрабатываемых полиимидных матов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

[1] Didenko A. L., Kudryavtsev V. V. and others // *Polymers*, 2022, V.14, P.4130. <https://doi.org/10.3390/polym14194130>

Квантовохимическое и экспериментальное изучение механизма УФ фотолиза органического загрязнителя метронидазола

Новиков М.В.^{1,2}, Снытникова О.А.³, Поздняков И.П.¹

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

Метронидазол (MNZ) представляет собой антимикробный агент, относящийся к классу препаратов и средств для личной гигиены (РПСР). С ростом интереса к экологическим исследованиям, MNZ, аналогично многим другим фармацевтическим препаратам, был выявлен в сточных и природных водоемах. Как и многие РПСР, метронидазол обладает устойчивостью к разложению, что требует разработки более эффективных методов водоочистки, включая фотохимические технологии.

В данной работе представлены актуальные результаты исследования механизма фотолиза MNZ в водных растворах при pH = 7, используя УФ свет с длинами волн 254, 282, 308 и 365 нм. Это исследование направлено на оценку поведения данного загрязнителя в условиях современных систем УФ-дезинфекции и под воздействием солнечного света. С применением методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), оптической спектроскопии, квантовохимических расчетов, стационарного и импульсного лазерного фотолиза были получены следующие результаты:

1. Определена первичная стадия фотолиза – гетеролитическая фотодиссоциация C-N связи с образованием нитрит-аниона и 1-(2-гидроксиэтил)-2-метил-1H-имидазол-5-ильного катиона в качестве первичных интермедиатов.
2. Показано, что квантовый выход фотолиза падает с увеличением длины волны возбуждения.

$\lambda_{\text{возб}}$ (нм)	254	282	308	365
Квантовый выход	1.0×10^{-2}	8.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.2×10^{-3}

3. Идентифицированы конечные продукты фотолиза MNZ, включающие продукты перегруппировки нитро-фрагмента, окисления ароматического кольца, гидроксирования и перегруппировки ароматического цикла. На основе полученных данных предложен детальный механизм фотодеградации MNZ.

Эти данные представляют значительный интерес для разработки методов очистки воды от устойчивых экотоксикантов, входящих в класс РПСР.

Анализ процесса глубокого окисления и последующего восстановления одностенных углеродных нанотрубок

*Новосадов Н.И.¹, Гудков М.В.¹, Рабчинский М.К.², Кириленко Д.А.²,
Рыжков С.А.², Червякова П.Д.², Мельников В.П.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

Процесс окисления одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) является одним из решений для дезагрегации пучков, образующихся при их синтезе. В результате окисления на поверхности ОУНТ образуются кислородсодержащие группы, что приводит к электростатическому расталкиванию единичных трубок в водной среде. Однако до сих пор не разработан метод неразрушающего глубокого окисления ОУНТ. Результатом нашей работы стала разработка нового метода окисления, приводящего к продукту с высокой степенью окисления ($C/O > 2$) при сохранении морфологии трубок.

Процесс восстановления окисленных ОУНТ интересен с точки зрения практических применений. Анализ литературных данных говорит о том, что восстановление окисленных углеродных наноматериалов приводит к росту проводимости за счет удаления кислородсодержащих групп с их поверхности и восстановления системы полисопряжения. Важно отметить, что количество работ по термическому и химическому восстановлению окисленных углеродных нанотрубок, по сравнению с оксидом графена, крайне мало. Это связано с ограниченными возможностями методов окисления, поскольку традиционные методы окисления сильными окислителями приводят к расслоению ОУНТ в наноленты, а окисление смесями различных кислот не приводит к большому разнообразию кислородсодержащих групп и высокому C/O . Благодаря разработанному нами методу глубокого окисления без изменения морфологии ОУНТ, можно рассчитывать на получение совершенно новых результатов, связанных с процессами их восстановления (химическим и термическим), а также выявление механизмов происходящих процессов.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (рег.№ НИОКТР 122040400099-5).

Квантовохимические исследования катализируемых супероснованиями реакций ацетиленов с имидами

Орел В.Б.

ФГБОУ ВО ИГУ, Иркутск

Реакции иминов с ацетиленами в суперосновных средах MOR/DMSO (M = Na, K; R = H, ^tBu) открывают всё новые возможности для построения синтетически и фармацевтически ценных азотсодержащих соединений [1]. Так, *N*-арилкетимины реагируют с арилацетиленами с образованием пропаргиламинов (*aza*-аналог реакции Фаворского). *N*-Арилальдимины образуют с арилацетиленами 1-азадиены (продукты формального *C*-винилирования). В случае вовлечения в реакцию 2-пиридил(гет)-арилальдиминов происходит образование смеси имидазопиридинов. Наконец, в реакциях *N*-бензилкетиминов и *N*-бензилальдиминов с арилацетиленами неожиданно образуются пирролины.

Для более детального понимания причин такого различного поведения иминов нами было проведено квантовохимическое (B2PLYP(D2)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) исследование механизмов описанных выше реакций [2]. Было показано, что все реакции, кроме сборок пирролинов, начинаются со стадии присоединения ацетиленид-аниона к иминному атому углерода по *aza*-реакции Фаворского. При этом этинилирование кетимина (R₁ = Me, R₂, R₃ = Ph) осуществляется с существенно большим барьером ($\Delta G^\ddagger = 21$ ккал/моль), чем этинилирование различных *N*-арилальдиминов ($\Delta G^\ddagger = 14 \div 16$ ккал/моль). Вторичные пропаргиламины далее с ещё меньшими барьерами ($\Delta G^\ddagger < 9$ ккал/моль) изомеризуются в более устойчивые 1-азадиены. В случае 2-пиридил(гет)арилальдиминов эта изомеризация останавливается на алленильном *N*-анионе, в котором внутримолекулярное *N*-винилирование приводит к имидазопиридинам ($\Delta G^\ddagger = 4.6$ ккал/моль).

N-Бензилимины, обладая высокой СН-кислотностью AgCH₂-группы, сами депротонируются под действием оснований с образованием азааллильных анионов, которые присоединяются к тройной ацетиленовой связи по механизму согласованного циклоприсоединения ($\Delta G^\ddagger = 12.3$ ккал/моль) с образованием пирролинов.

Невысокие ΔG^\ddagger объясняют мягкие условия реакций (15-60°C).

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2024-0002.

1. Bidusenko I.A., et al. *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, 4845; Schmidt E.Yu., et al. *J. Org. Chem.*, 2020, 85, 3417; Bidusenko I.A., et al. *J. Org. Chem.*, 2022, 87, 12225; Bidusenko I.A., et al. *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 24.
2. V.B. Orel, N.M. Vitkovskaya, et al. *Mendeleev Commun.*, 2019, 29, 622; Bidusenko I.A., et al. *J. Org. Chem.*, 2022, 87, 12225; Orel V.B., Zubarev A.A., et al. *J. Org. Chem.*, 2023, 88, 7058.

Возможная природа дефектов HfO_2 , ответственных за резистивное переключение: *ab initio* моделирование

Перевалов Т.В., Исламов Д.Р.
ИФП СО РАН, Новосибирск

Известно, что в мемристорах (элементах резистивной памяти, ReRAM) на основе HfO_2 после формовки в транспорте заряда участвуют дефекты, формирующие мелкие уровни с энергией порядка 10 мэВ. Считается, что дефектами, обеспечивающими резистивное переключение, являются вакансии кислорода (V_O). Однако V_O являются глубокими ловушками с энергией ионизации около 1 эВ. Природа дефектов, образующих мелкие уровни, как и механизм формовки, всё ещё не установлены. Целью исследования является изучение из первых принципов возможности комплексов собственных дефектов в HfO_2 , таких как вакансии кислорода и междоузельные атомы кислорода (O_i) в различных зарядовых состояниях образовывать проводящий филамент с доноро- или акцепторо-подобными ловушками. Исследование осуществляется в рамках теории функционала плотности в периодической 3D модели для 324-атомной суперячейки моноклинной (m-) фазы HfO_2 , включающей в себя комплексы V_O и O_i .

Показано, что рост концентрации V_O в HfO_2 существенно сдвигает потолок валентной зоны, а дважды положительно заряженные V_O (V_O^{++}) смещают дно зоны проводимости в запрещённую зону. Таким образом, ширина запрещённой зоны уменьшается до 1 эВ. V_O^{++} формируются в кристалле за счёт ухода атома O в междоузлие, образуя пару Френкеля ($O_i^- + V_O^{++}$). Междоузельные атомы кислорода O_i^- в оксиде гафния являются ловушками для дырок. Выдвигается гипотеза, что в роли дефектов, дающих мелкие уровни и ответственные за проводимость мемристоров на основе HfO_2 в низкоомном и высокоомном состоянии, выступают именно O_i^- . Переход из низкоомного состояния в высокоомное может осуществляться при частичной аннигиляции пар Френкеля, например, при приложении напряжения противоположной полярности. Рассчитаны барьеры диффузии V_O^{++} : минимальное значение барьера составляет 0.9 эВ. Показано, что внешнее электрическое поле (до 5 МВ/см) не изменяет электронную структуру собственных дефектов в HfO_2 . При этом энергия формирования V_O практически не изменяется, тогда как для O_i уменьшается с ростом поля значительно: примерно на 1 эВ в поле 3 МВ/см. Таким образом, филамент в HfO_2 представляет собой область $\text{HfO}_{x<2}$ с высокой концентрацией пар ($V_O^{++} + O_i^-$), а в роли ловушек выступают O_i^- .

Работа поддержана РНФ (грант № 24-19-00650).

Детектирование колебательно-возбужденных гидроксильных радикалов по поглощению на инфракрасном переходе ($v=3$) \leftarrow ($v=1$) при помощи DFB лазерного диода

Пластинина Д.М.^{1,2}, Кошляков П.В.¹, Чесноков Е.Н.¹

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Многие важные для атмосферной химии реакции приводят к образованию колебательно-возбужденного гидроксильного радикала. Прежде всего, это реакции возбужденного атома кислорода $O(^1D)$ с водородсодержащими соединениями. После образования колебательно-возбужденный радикал либо релаксирует, либо расходуется в химических реакциях. Необходимость изучения разнообразных процессов с участием возбужденного радикала требует развития экспериментальных методов его детектирования.

В настоящей работе мы впервые продемонстрировали возможность детектирования $OH(v=1)$ по поглощению в ИК области на переходе ($v=3$) \leftarrow ($v=1$) с использованием перестраиваемого диодного лазера. Сечение этого перехода известно, что позволяет определять абсолютную концентрацию $OH(v=1)$. В совокупности с возможностью измерений на переходе ($v=2$) \leftarrow ($v=0$) [1] использование диодных лазеров позволяет получать надежные данные о выходе колебательно-возбужденных OH в химических реакциях.

Были определены выходы OH в состояниях $v=0, 1, 2$, образующихся в реакции $O(^1D) + H_2O$, равные $0,75 : 0,18 : 0,07$ соответственно. Была прослежена динамика абсолютных концентраций OH в состояниях ($v=0$), ($v=1$) и ($v=2$), образующихся в этой реакции. Измерена константа скорости колебательной релаксации $OH(v=1)$ на молекулах воды, равная $9,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, и на молекулах SF_6 , равная $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-20060.

Литература:

[1] D. M. Platinina, P. V. Koshlyakov, E. N. Chesnokov, *High En. Chem.* **57**(3) S455–S459 (2023)

[2] Shengshi Optical. - URL: <http://laserdiodedevice.com/1-3-butterfly-pigtail-laser-modules.html>

Активация персульфата фотопродуктами УФ-деградации: подход к полной минерализации стойких гербицидов

Поздняков И.П.¹, Тютерева Ю.Е.¹, Цай И.¹, Снытникова О.А.²

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. МТЦ СО РАН, Новосибирск

Проблема загрязнения природных водных систем является одним из глобальных вызовов последних десятилетий. Совместное применение УФ-облучения и сильных окислителей, таких как персульфат (ПС), является перспективным подходом к полной деградации и минерализации стойких загрязнителей в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. При активации ПС образуется сульфатный радикал – очень сильный окислитель, который быстрее и селективнее, чем гидроксильный радикал, реагирует с ароматическими соединениями [2].

В этом сообщении мы представляем механизмы фотохимической деградации нескольких стойких хлорорганических гербицидов (атразин, 2,4-ДБ, триклопир и МСРА) при совместном действии УФ-света и персульфата калия. Обнаружена необычная активация ПС фотопродуктами прямого фотолиза некоторых гербицидов (МСРА и триклопир), которая была объяснена на основе совместного анализа продуктов методом ВЭЖХ-МС и эволюции содержания полного органического углерода (ТОС). Наиболее вероятными продуктами-активаторами являются производные орто- и гидрохинона, появляющиеся в процессе фотохимического замещения атома хлора на гидроксильную группу. Их последовательное окисление ПС через стадию образования семихинонного радикала приводит к появлению хинонов в качестве промежуточных продуктов. Данные хиноны также окисляются ПС, о чем свидетельствует падение ТОС до нуля в оптимальных условиях. В результате в системе дополнительно генерируются окислительные сульфатные радикалы, ускоряющие деградацию как исходного гербицида, так и его продуктов фототрансформации.

Показано, что в данном подходе можно достичь не только полной деградации изученных гербицидов, но и их полной минерализации. Полученные данные важны для разработки эффективных методов очистки сточных вод от стойких загрязнений.

1. Ameta S.C., Chapter 1 - Introduction, Editor(s): Ameta S.C., Ameta R., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Academic Press, 2018, P. 1-12.
2. Waclawek, S.; Grübel, H.V.L.K.; Padil, V.V.T.; Černík M., Dionysiou D.D., Chem. Engin. J. 2017, 330, 44-62.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

Получение и антиоксидантная активность нового производного пиридоксина

Приходченко Т.Р.¹, Балакина А.А.¹, Амозова В.И.¹, Мумятова В.А.¹,
Ступина Т.С.¹, Гадомский С.Я.¹, Мищенко Д.В.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

При нормальных условиях внутриклеточное содержание активных форм кислорода (АФК) поддерживается на низком уровне ферментными системами. Когда в организме количество свободных радикалов увеличивается, возникает окислительный стресс, который играет основную роль в развитии многих заболеваний. Поэтому актуальным остается поиск новых антиоксидантных соединений, способных снижать негативные последствия окислительного стресса.

Целью работы было исследование структуры и биологических свойств нового соединения *in vitro*. В качестве исследуемого соединения была выбрана гибридная молекула - бис-(4,5- оксиметил-2-метил-3-окси) пиридиниевая соль 2-нитрокси-бутан-1,4-диовой кислоты (В6NO).

В работе использовались культуры нормальных клеток: *FetMSC* (мезенхимальные стволовые клетки костного мозга человека) и *Vero* (клетки эпителия почки африканской зеленой мартышки), культуры опухолевых клеток: *HepG2* (гепатоклеточная карцинома человека) и *HeLa* (аденокарцинома шейки матки человека).

На клеточных моделях было показано, что В6NO обладает низкой цитотоксичностью. Соединение В6NO проявило антиоксидантную активность на нормальных клетках *Vero* в условиях индукции окислительного стресса, в то время как на опухолевых клетках *HepG2* этот эффект был значительно слабее.

Накопление внутриклеточного NO под действием В6NO значительно увеличивалось. Гибридное соединение В6NO в комбинации с противоопухолевыми препаратами цисплатином и доксорубицином не снижало их цитотоксичности для опухолевых клеток.

Показано, что соединение В6NO проявляет антиоксидантные свойства, что выражается в его способности снижать внутриклеточное накопления АФК в условиях индукции окислительного стресса. Исследуемое соединение вызывает накопление оксида азота в нормальных клетках. Гибридное соединение является малотоксичным и в комбинации с противоопухолевыми препаратами цисплатином и доксорубицином не снижает их активности. Выявленные свойства В6NO позволяют рекомендовать его к дальнейшему изучению.

Работа была выполнена в рамках госзадания №124020500019-2.

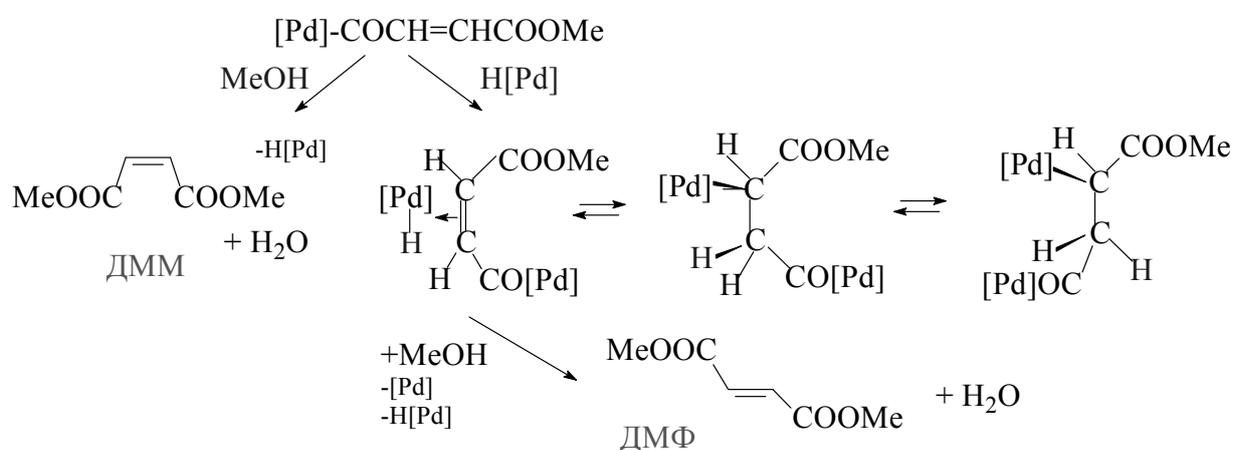
Синтез эфиров ненасыщенных карбоновых кислот окислительным дикарбоксилированием ацетилена

Прохоров С.А., Жулдузбаева Ж.М., Лумбунов Е.Э., Матросова Ю.А.,
Ошанина И.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва

Изучается возможность получения метиловых эфиров фумаровой(ДМФ) или малеиновой (ДММ) кислот в процессе окислительного дикарбоксилирования ацетилена в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr- R}_3\text{M-MeOH}$ -органический растворитель. Показано, что варьирование концентрации метанола позволяет менять направление процесса. В отсутствие органического растворителя – основной продукт – диметилмалеат (селективность по $\text{C}_2\text{H}_2 \sim 85\%$). Добавление в систему ацетонитрила приводит к образованию диметилфумарата (селективность по $\text{C}_2\text{H}_2 \sim 55\%$). В последнем случае в процессе дикарбоксилирования ацетилена зафиксировано образование в небольших количествах следующих продуктов: монометилмалеата, монометилсукцината, эфиры монокарбоновых кислот.

Опыты с добавкой HBr показали, что кислота не оказывает сильного влияния на процесс изомеризации диметилмалеата (ДММ) в более устойчивый изомер – диметилфумарат (ДМФ). Сделано предположение, что образование ДМФ происходит в результате реакции внедрения лиганда по связи Pd-Ни обратной стадии - β -элиминирования:



Предложенная схема согласуется с ранее полученными данными об образовании гидридного комплекса Pd, координированного малеиновым ангидридом[1], и фактом влияния концентрации метанола на соотношение скоростей маршрутов образования ДММ и ДМФ.

[1] Л.Г. Брук, А.П. Козлова, И.В. Ошанина, О.Н. Темкин, О.Л. Каляя. // Известия Академии Наук, Серия химическая. 1999. №10. С.1899-1905.

Композитные функциональные слои для химических источников тока, сформированные аэрозольным осаждением в вакууме

Пуха В.Е., Нечаев Г.В., Лысков Н.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Метод аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ) разработан в конце 90х годов прошлого века в Японии [1]. АОВ как метод «холодного» осаждения позволяет получать композиты при совместном осаждении керамики и органических соединений, а также осаждать покрытия из неорганических, легколетучих или легко разлагаемых соединений [2, 3]. В настоящее время методом АОВ получены электролиты для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), как с протонной, так и с ионно-кислородной проводимостью работающие в интервале промежуточных температур (500 – 800°C). Временные композиты, состоящие из керамики LSM-YSZ и фторопласта, использованы для производства пористых систем, которые могут служить катодом и анодом топливного элемента [4, 5]. Также отжиг композитных покрытий осажденных методом АОВ на основе NiO-YSZ с третьим легколетучим компонентом (фторопласт, рисовый крахмал) позволяет формировать анодные компоненты ТОТЭ с регулируемой пористостью. Композиты твердой керамики и фторопласта могут найти применение и в иных сферах деятельности. Фторуглеродные полимеры обладают такими замечательными свойствами, как химическая инертность, гидрофобность, биосовместимость и низкий коэффициент трения. Известно, что керамика на основе оксида циркония стабилизированного иттрием (YSZ) обладает плохими трибологическими свойствами (коэффициент трения ~0,8 и высокая степень износа [5]). Создание покрытий композитной структуры с матрицей из твердой керамики может решить эти проблемы. В работе [6] показана возможность использования АОВ для 3D печати.

В докладе показаны возможности метода АОВ на базе собственных исследований для формирования композитных функциональных слоев ТОТЭ, литиевых и натриевых аккумуляторов и батарей на основе Ag_4RbI_5 . Обсуждаются возможности 3D печати керамических покрытий на примере керамики $ZrO_2+8\% Y_2O_3$ и композитов на ее основе. Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

1. J. Akedo and M. Lebedev. // Jpn. J. Appl. Phys., 38, 5397–401 (1999).
2. D. Hanft et al. // J. Ceram. Sci. Technol. – 2015. – Т. 6. – №.
3. – С. 147-182. 3. Н. А. Овсянников и др. // Электрохимия, 2019, Т. 55, Н. 6, с. 741–749
4. I.S. Erilin et al. // Materials Letters. – 2022. – Т. 306. – С. 130924.
5. Franco D. et al. // J. of Materials Science. – 2024. – V. 59. – N. 1. – P. 20-37.
6. В.Е. Пуха, Н. Овсянников. // СТАНКОИНСТРУМЕНТ, 2018, Вып. 3.

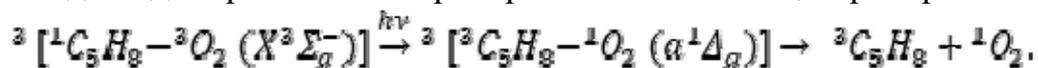
Фотогенерация синглетного кислорода при УФ-возбуждении Ван-дер-Ваальсовых комплексов изопрена с кислородом $C_5H_8 - O_2$ в молекулярном пучке

Роговешко В.М.^{1,2}, Бакланов А.В.¹

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Известно, что молекулы кислорода в синглетном состоянии $O_2(\alpha^1\Delta_g)$, образующиеся в листьях растений под действием света, ухудшают их способность к фотосинтезу [1]. При этом растения специально выделяют изопрен C_5H_8 , который тушит синглетный кислород, предотвращая этот урон. Из-за этого в нашей атмосфере накапливается относительно много изопрена. Однако может происходить обратный процесс – генерация синглетного кислорода при фотовозбуждении комплексов изопрена с кислородом. Этот процесс может протекать по механизму двойного спин флипа, при котором происходит одновременный переворот спинов частиц-партнеров в комплексе:



Наличие этого процесса установлено для ряда Ван дер Ваальсовых комплексов различных частиц (в том числе C_5H_8) с кислородом при возбуждении излучением в области длин волн короче 300 нм [2]. Данная работа посвящена генерации синглетного кислорода в $C_5H_8 - O_2$ при фотовозбуждении комплексов в спектральном диапазоне $\lambda > 300$ нм, представляющем интерес для фотохимии атмосферы.

Комплексы $C_5H_8 - O_2$ генерировались в импульсном молекулярном пучке. Для фотодиссоциации комплекса использовалось перестраиваемое излучение первого «pump» лазера $\lambda = 300 - 322$ нм, для ионизации получаемого синглетного кислорода использовалась излучение второго «probe» лазера на длине волны $\lambda = 312.15$ нм, соответствующей резонансно усиленной многофотонной ионизации РУМФИ(2+1) синглетного кислорода [3]. В результате работы был получен спектр фотовозбуждения комплексов $C_5H_8 - O_2$. Полученный спектр отражает эффективность протекания двойного спин-флипа в этих комплексах в спектральном диапазоне 300-322 нм, который присутствует в нашей атмосфере. Также в данном спектральном диапазоне был измерен спектр РУМФИ(2+1) синглетного кислорода, подтверждающий генерацию синглетного кислорода из комплексов $C_5H_8 - O_2$ в молекулярном пучке, чего раньше еще не наблюдалось. Также происхождение синглетного кислорода из комплексов $C_5H_8 - O_2$ подтвердилось с помощью карт скоростей ионов кислорода. Полученные данные позволяют утверждать, что генерация синглетного кислорода посредством двойного спин-флипа в комплексах $C_5H_8 - O_2$ действительно может происходить в нашей атмосфере

Авторы благодарят за поддержку Российский Научный Фонд (проект № 23-23-00275).

Литература

1. Jacob, Daniel J. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton university press, 1999.
2. A.V. Baklanov, A.S. Bogomolov, A.P. Pyryaeva, G.A. Bogdanchikov, S.A. Kochubei, Z. Farooq, D.H. Parker, Phys. Chem. Chem. Phys. **2015**, 17, 28565-28573.
3. J.S. Morrill, M.L. Ginter, E.S. Hwang, T.G. Slanger, R.A. Copeland, B.R. Lewis, S.T. Gibson, J. Mol. Spectrosc. 219 (2003) 200.

Квантово-химическое моделирование адсорбции Н и О на наночастицах Au, Cu, Ni, Pt и Pd, нанесенных на подложку графита

Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данной работе было проведено DFT-моделирование адсорбции водорода и кислорода на золотых, медных, никелевых, платиновых и палладиевых наночастицах, нанесенных на графит. Для этого были исследованы поверхности и 13-атомные кластеры этих металлов на подложке графита и без нее для определения ее влияния на адсорбционные свойства металлических наноструктур. У кластеров, нанесенных на графит с различными дефектами, исследовались 2 центра адсорбции: вершина кластера и интерфейс металл-графит, т.е. граница раздела с подложкой.

Для адсорбционных комплексов Au₁₃-графит наблюдалось большее снижение плотности состояний атомов Au при адсорбции Н вблизи интерфейса и О вблизи вершины, что коррелирует с результатами эксперимента [1, 2]. В наносистемах Cu₁₃-графит большее снижение плотности состояний при адсорбции вблизи интерфейса заметно только для взаимодействия с кислородом [3]. Для всех трех наносистем Ni₁₃-, Pt₁₃-, Pd₁₃-графит характерно незначительное снижение плотности состояний при адсорбции Н и более заметное при адсорбции О [4, 5]. Отличия заключаются в величинах энергий связей с адсорбатами. Так энергия связи Ni₁₃-графит с О много больше, чем с Н [4]. Для Pt₁₃-графит характерна большая энергии связи с адатомами на вершине кластеров [4]. Энергии связи Pd₁₃-графит с Н и О практически не отличаются по величинам и положениям на всей поверхности наносистемы [5]. Для всех систем характерны большие энергии связей Н и О с кластерами на подложке по сравнению со свободными кластерами.

Литература

1. Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 11-12. С. 54.
2. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V. et al. // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 14.
3. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликова Н.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2018. Т. 13. № 9-10. С. 3.
4. Дохликова Н.В., Озерин С.А., Доронин С.В. и др. // Химическая физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 72.
5. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К. и др. // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 7. С. 70.

Молекулярно-динамическое моделирование коалесценции и спекания в монометаллических и биметаллических наносистемах

Самсонов В.М., Пуйтов В.В., Талызин И.В., Романов А.А., Васильев С.А.
ТвГУ, Тверь

Обычно применительно к наночастицам процессы коалесценции и спекания четко не различают. В наших предыдущих работах [1, 2] с учетом различного механизма указанных процессов было предложено относить к коалесценции наночастиц случай, когда их температура T превышает температуру плавления T_m наночастиц данного размера, а к спеканию – случай, когда $T < T_m$. Однако, в нашей работе [3] с использованием молекулярно-динамического (МД) моделирования было показано, что при некоторой характерной (критической) температуре $T_0 < T_m$ с некоторой вероятностью могут реализовываться два различных сценария взаимодействия двух наночастиц, представленных одним и тем же металлом: 1) отвечающий спеканию, завершающемуся формированием двухзёренного нанокристалла; 2) коалесценции, отвечающей полному слиянию твердых наночастиц. В данном сообщении представлены результаты сравнительного МД исследования сценариев взаимодействия двух металлических наночастиц, представленных как одним и тем же, так и двумя различными металлами. В частности, в качестве объектов исследования выступала система, состоящая из наночастицы Ni_{561} в форме икосаэдра и частицы Pt_{561} в форме кубооктаэдра. Установлено, что при переходе к наносистеме, представленной наночастицами двух различных металлов, характерной (критической) температуре $T_0 < T_m$ могут отвечать как бифуркация, так и поливариантное поведение, т.е. реализация более двух вариантов конечного состояния, отвечающих одному и тому же исходному состоянию моделируемой системы.

Работа выполнена при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А., Алымов М.И. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 5. С. 618.
2. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V., Vasilyev S.A., Romanov A.A., Alymov M.I. // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. I. 21. P. 214302.
3. Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 686-693.

Разработка новых эффективных базисных наборов для процедуры оптимизации геометрических параметров молекул

Семенов В.А., Русакова И.Л., Русаков Ю.Ю.
ИрИХ СО РАН, Иркутск

Несмотря на широкое разнообразие существующих базисных наборов, специализированных для описания конкретных свойств, на данный момент отсутствуют базисы, ориентированные непосредственно на описание точной равновесной геометрии молекулы. В настоящей работе предложена идея создания базисных наборов, специально предназначенных для процедуры оптимизации геометрических параметров молекул органических веществ. Создание данных базисов проведено в рамках разработанного ранее программного алгоритма PEC (property energy consistent), целевым свойством которого является градиент молекулярной энергии как функция длин связей исследуемой молекулы.

Новые базисные наборы *pecG-1* и *pecG-2* были первоначально протестированы на основе тестовых расчетов геометрии различных фосфорсодержащих соединений с последующим расчетом констант экранирования ядер ^{31}P (теоретическая проверка) и соответствующих им химических сдвигов (экспериментальная проверка). Данные базисы продемонстрировали более высокую эффективность в сочетании с высокой точностью по сравнению с другими популярными оптимизированными по энергии базисными наборами сопоставимых размеров. Кроме того, в процессе исследования была наглядно показана значимость геометрического фактора точности, который проявляется в сдвиге сигналов ЯМР при расширении базисного набора, используемого на этапе оптимизации геометрии, Рисунок 1.

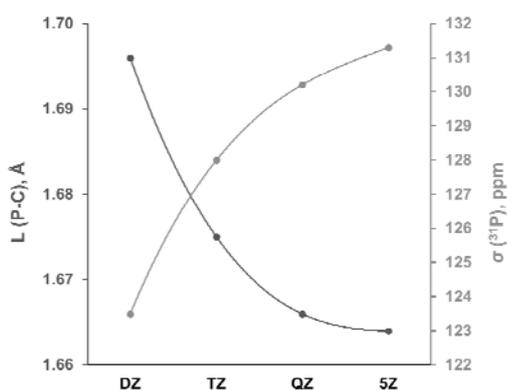


Рис. 1. Зависимость длин связей P-C и констант экранирования ЯМР ^{31}P модельного фосфина от изменения уровня базисных наборов Даннинга, используемых в процедуре оптимизации их геометрии, выполняемой в рамках CCSD(T).

Из Рисунка 1 также можно заметить, что сходимость длин связей и констант экранирования, рассчитанных на основе равновесных геометрий CCSD(T), не наступает даже на 5 ζ -уровне базисного набора, используемого на этапе оптимизации геометрии. Этот факт указывает на значимый масштаб рассматриваемой проблемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 23-23-00267).

Фотохимия противоракового комплекса
***cis*-[Rh₂(μ-O₂CCH₃)₂(bpy)(dppz)]²⁺**

*Семионова В.В.¹, Поздняков И.П.¹, Васильченко Д.Б.², Мельников А.А.³,
Глебов Е.М.¹*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия
2. ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
3. ИСАН, Троицк, Москва, Россия

Фотохимиотерапия (ФХТ), основанная на фотохимии комплексов платиновых металлов, является одним из наиболее перспективных методов лечения злокачественных опухолей. По сравнению с традиционной фотодинамической терапией (ФДТ), основанной на триплетных сенсibilизаторах, ФХТ не требует наличия растворенного кислорода. Как правило, фотофизика и фотохимия комплексов платиновых металлов, перспективных для ФХТ, детально не изучены.

Мы изучили фотофизику и фотохимию комплекса **1** (*cis*-[Rh₂(μ-O₂CCH₃)₂(bpy)(dppz)]²⁺, где dppz - дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин, bpy - бипиридин). Комплекс **1** проявляет светонидуцируемую цитотоксичность как в отсутствие, так и в присутствии растворенного кислорода [1]. Фотообмен ацетатного лиганда на молекулу воды оказался единственной наблюдаемой фотохимической реакцией. Фотовозбуждение **1** приводит к образованию нижнего триплетного электронного возбужденного состояния с временем жизни менее 10 нс [2]. Это время слишком мало для диффузионного тушения триплетного кислорода, приводящего к образованию ¹O₂. Мы предположили, что синглетный кислород образуется при фотовозбуждении слабосвязанных вандерваальсовых комплексов [Rh₂...O₂], существующих в растворах. В таком случае остаточная цитотоксичность деаэрированных растворов обусловлена наиболее прочными комплексами [Rh₂...O₂].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00226).

1. Angeles-Boza A.M., Bradley P.M., Fu P.K.-L., Wicke S.E., Bacsa J., Dunbar K.R., Turro C. DNA Binding and Photocleavage in Vitro by New Dirhodium(II) dppz Complexes: Correlation to Cytotoxicity and Photocytotoxicity // *Inorg. Chem.* 2005, V. 44, № 26, P. 8510-8519.
2. Semionova V.V., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Eltsov I.V., Vasilchenko D.B., Polyakova E.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Wang L, Glebov E.M. Primary processes in photophysics and photochemistry of a potential light-activated anti-cancer dirhodium complex // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2024, V. 23, P. 153-162.

Формирование наноструктурированных поликристаллических кремниевых покрытий на гибких полимерных подложках, полученных методом электроформования

Сердобинцев А.А., Карташова А.М., Волковойнова Л.Д.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Кремниевые (Si) наноразмерные структуры привлекают большое внимание на протяжении последних десятилетий. Это, с одной стороны, обусловлено хорошей изученностью и доступностью Si, с другой – уникальными свойствами Si наноструктур. Однако традиционные технологии получения наноструктурированного Si, основанные на химическом травлении, используют опасные реактивы и сложны для масштабирования в рамках промышленного производства. Поэтому в последнее время появился обширный пласт работ, посвящённый физическим методам получения наноструктурированного Si. В частности, в качестве таких методов выступали лазерная абляция и плазменное травление. Тем не менее, получение покрытий из кристаллических Si наноструктур для реального применения сопряжено с дополнительными операциями осаждения частиц на подложку. Создание сплошных покрытий требует длительного времени и большого количества заранее приготовленных наночастиц Si. Перспективным представляется разработка методов формирования таких покрытий путём кристаллизации сплошных покрытий из аморфного Si, которые легко получить традиционными методами физического осаждения из газовой фазы.

В настоящей работе представлена оригинальная методика получения поликристаллических наноструктурированных Si покрытий на гибких подложках из электроформованных нановолокнистых нетканых материалов. На такие подложки методом магнетронного распыления наносится слой аморфного Si, который затем дополнительно покрывается слоем металла. Полученную двухслойную структуру на нановолокнистом материале облучают лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. Нановолокнистая подложка (как и Si слой) практически прозрачна в этом диапазоне, поэтому воздействие излучения лазера на неё минимально. Основная энергия лазерного излучения поглощается металлическим слоем и передаётся слою Si, приводя к переходу последнего в поликристаллическое состояние. Кроме поглощения излучения металлический слой также играет роль катализатора кристаллизации, снижая температуру фазового перехода. Субмикронные волокна электроформованной подложки при этом обеспечивают размерное ограничение получаемых кристаллических Si структур. На настоящий момент показана возможность формирования поликристаллических Si покрытий на нановолокнистых подложках из полиакрилонитрила и фторопласта. В качестве металла поглощающего слоя были успешно апробированы алюминий, олово и никель. *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00047, <https://rscf.ru/project/23-22-00047/>*

Изучение процесса васкуляризации ренальной карциномы для прогнозирования оптимального времени начала терапии с использованием микрокапсулированных лекарственных форм и макрофагов

*Синдеева О.А.¹, Гусякова О.И.^{1,2}, Прихожденко Е.С.², Майорва О.А.²,
Терентьева Д.А.¹, Козырева Ж.В.¹, Сухоруков Г.Б.^{1,3}*

1. Сколтех, Москва
2. СГУ, Саратов
3. QMUL, Лондон

Несмотря на все усилия, сегодня рак почек остается одним из самых опасных и коварных видов рака. Он плохо поддается консервативной терапии, быстро метастазирует. Подбор оптимальной терапевтической стратегии требует понимания характера развития опухолевого процесса, на животных моделях и в клинике.

Используя методы биофотоники (оптическую когерентную томографию, лазерную спекл-контрастную визуализацию и фотоакустическую томографию) удалось продемонстрировать, что активная васкуляризация наблюдается уже начиная с 5 суток после имплантации клеток ренальной карциномы под капсулу почек мышей. При этом, на данной временной точке масса опухолевой ткани ещё не превышает 20 мг. В тоже время, у некоторых животных наблюдались признаки образования кист, как сопутствующей патологии при канцерогенезе. Далее, отмечался активный рост опухолевой ткани, масса которой к 9 дню составляла порядка 90-120 мг, что составляло половину массы здоровой почки. Хорошая васкуляризация ткани отмечалась на всех исследованных временных точках. Таким образом, удалось продемонстрировать, что терапию оптимальнее всего было начинать с первых дней развития опухоли, так как сосудистая сеть уже достаточно развита, но масса не достигает критических значений.

На последнем этапе исследования был изучен потенциал полиэлектролитных микрокапсул для артериального нацеливания лекарств на ренальную карциному, как в свободном виде, так и включенных внутрь собственных подвижных клеток организма (макрофагов). Анализ криосрезов показал, что в обоих случаях микрокапсулы преимущественно накапливаются в корковой зоне почки (в клубочках), откуда потом вымываются в течение первых часов. В то же время, макрофаги, позволяют вторично осуществить транспорт микрокапсул непосредственно в опухолевую ткань, делая доставку более эффективной.

Полученные данные закладывают основу для разработки новой терапевтической стратегии с применением достижений наномедицины, клеточной терапии и эндоваскулярной хирургии. Данная работа была поддержана грантом Российского научного фонда (грант РНФ 23-75-10070).

Индукцированный оксидативный гемолиз эритроцитов как модель для оценки антиоксидантной активности фармацевтических субстанций

Соколова Е.М.¹, Дубенская Н.А.², Психа Б.Л.¹, Нешев Н.И.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Поиск и исследование веществ, обладающих антиоксидантными свойствами, и последующая разработка на их основе фармакологических препаратов до настоящего времени продолжает оставаться одним из базовых направлений химической биологии и медицинской химии. Это обуславливает актуальность и практическую значимость разработки биологических моделей, на которых осуществляется тестирование новых соединений на антиоксидантную активность. Широкое распространение получило использование для этой цели модели индуцированного оксидативного гемолиза эритроцитов.

Была изучена кинетика оксидативного гемолиза 0,2%-ной суспензии эритроцитов мыши под действием 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (AAPH), пероксида водорода (H₂O₂), *трет*-бутилгидропероксида (*t*-BuOOH), гидропероксида кумола (Cumyl-OOH). Гемолитическую активность инициаторов характеризовали длительностью периода индукции гемолиза.

Кинетические закономерности гемолиза под действием исследуемых соединений существенно различались. В случае AAPH величина периода индукции гемолиза убывала обратно пропорционально квадратному корню от концентрации инициатора, что согласуется с классической теорией радикально-цепного окисления углеводов. В случае *t*-BuOOH период индукции гемолиза убывал медленнее, проявляя тенденцию к насыщению. Данная зависимость хорошо аппроксимировалась биэкспоненциальной функцией вида $y = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + y_0$, где k_1 и k_2 равны $2 \cdot 10^{-2}$ и $65 \cdot 10^{-2}$, соответственно. Это может указывать на возможное присутствие двух различных факторов, влияющих на исследуемую систему.

H₂O₂ и Cumyl-OOH вызывали гемолитические эффекты примерно в том же диапазоне концентраций, что и *t*-BuOOH, однако сквозную концентрационную зависимость в этом случае получить не удастся.

Полученные в данной работе результаты согласуются с представлением, что в случае с AAPH основной радикальной формой является пероксидный радикал, который атакует мембрану клетки снаружи. В то же время под действием пероксидов оксидативные процессы вначале иницируются внутри клетки с участием гемоглобина, после чего первичные радикальные формы атакуют мембрану изнутри, что, делает систему более сложной. Поэтому в эритроцитарной модели индуцированного оксидативного гемолиза эритроцитов в качестве инициатора ПОЛ предпочтительнее использовать азогенератор пероксидных радикалов - AAPH.

Исследование влияния фосфорсодержащего бензоксазина на основе карданола на огнестойкость армированной стекловолокном эпоксидной смолы

*Соснин Е.А.^{1,2}, Трубачев С.А.^{1,2}, Палецкий А.А.¹, Куликов И.В.¹,
Сагитов А.Р.^{1,2}, Шмаков А.Г.¹*

1. ИХКГ им. Воеводского СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Данная работа посвящена влиянию фосфорсодержащего мономера бензоксазина на основе карданола (CBz) (до 20 масс.%) на горючесть, термическую стабильность и продукты разложения армированной стекловолокном эпоксидной смолы (АСЭС). Добавка CBz приводила к ускорению выхода низкомолекулярных продуктов пиролиза эпоксидной смолы в газовую фазу (относительно высокомолекулярных) и одновременно с этим способствовала уменьшению их количества, о чем свидетельствуют данные дифференциального масс спектрометрического термического анализа (ДМСТА), а также появление дополнительной низкотемпературной макростадии разложения по данным термогравиметрического анализа (ТГА). Таким образом, добавка CBz привела к увеличению кислородного индекса (КИ) и самотушению АСЭС при горизонтальном распространении пламени в нормальных условиях, так как доля лёгких продуктов пиролиза во многом контролирует инициацию и начальное развитие пламени.

При распространении пламени сверху-вниз по АСЭС в противотоке окислителя с различным содержанием кислорода не было замечено влияния антипиренов на скорость распространения пламени в рамках экспериментальной точности, что, возможно, было связано с одинаковым полным тепловыделением при горении образцов, определенном из эксперимента конического калориметра (КК).

Одновременно с улучшением огнестойкости добавка CBz приводила к уменьшению термической стабильности образцов, что видно по данным ТГА и КК. По данным ДМСТА можно сказать, что добавка CBz приводила к лучшему разложению более высокомолекулярных ароматических продуктов пиролиза эпоксидной смолы, таких как бисфенол А, до менее высокомолекулярных, таких как фенол, что негативно сказывалось на термической стабильности.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №. 20-19-00295

Механизм движения активных капель в эмульсии под действием течения Марангони: движение смеси активных и пассивных капель

Судаков В.С.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Существенный прогресс в области микро и нанотехнологии [1] способствовал созданию и развитию микро и наномоторов [2], которые способны выполнять различные комплексные задачи. Такие системы представляют особый интерес для медицины, химической технологии.

По результатам проведенной работы, был представлен новый тип сверхбыстрых активных капель в эмульсии масло-в-воде, которые могут использоваться для перемещения пассивных капель. В качестве активной эмульсии использовалась эмульсия октан-в-воде, стабилизированная с помощью анионного стабилизатора додецила сульфата натрия (рис. 1).

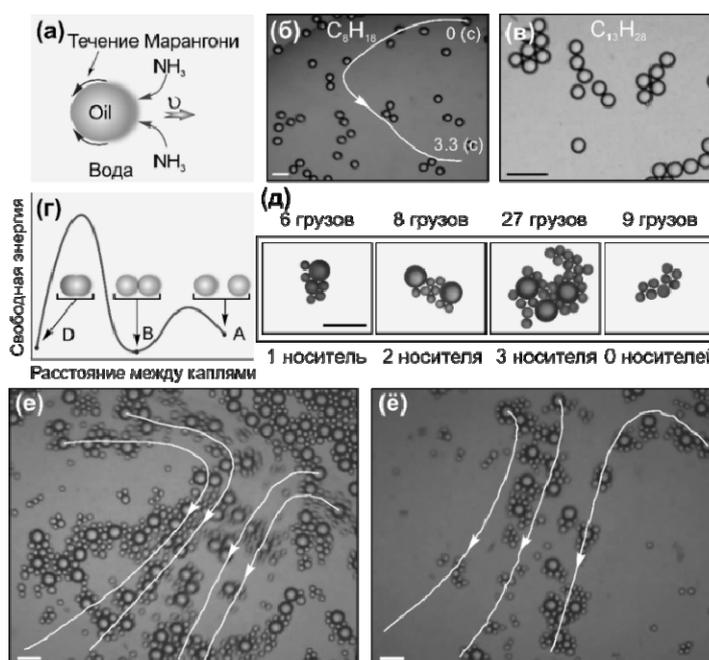


Рис. 1. Движение агломератов в эмульсии, состоящей из крупных активных капель и мелких пассивных капель.

Список литературы

- [1] I. Apsite, A. Biswas, Y. Li, L. Ionov. Microfabrication Using Shape-Transforming Soft Materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30. – P. 1908028.
- [2] B. Kichatov, A. Korshunov, V. Sudakov, V. Gubernov, A. Golubkov, A. Kiverin. Superfast Active Droplets as Micromotors for Locomotion of Passive Droplets and Intensification of Mixing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 38877-38885.

Квантовохимическая оценка термодинамических параметров реакции этинилирования ацетона фенилацетиленом в системе *t*-Bu-P4/DMSO

Тепляшин Н.В.^{1,2}, Манжуева А.А.¹, Бобков А.С.¹, Орел В.Б.¹, Витковская Н.М.¹

1. ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

2. ФГБУН ИрИХ СО РАН, Иркутск

Открытая более ста лет назад реакция Фаворского (присоединение терминальных алкинов к С=О группе) по сей день привлекает внимание исследователей по всему миру. В современном варианте эта реакция осуществляется в присутствии как неорганических, так и органических супероснований [1, 2]. Действие неорганических супероснований типа MOR/DMSO (M = Na, K; R = H, *t*-Bu) достаточно хорошо исследовано, тогда как органические супероснования, например фосфазен *t*-Bu-P4, остаются малоизученными. Для выбора расчетного подхода, адекватно описывающего реакцию этинилирования ацетона фенилацетиленом под действием *t*-Bu-P4, проведено квантовохимическое исследование, оценивающее энергию реакции и ΔpK_a *t*-Bu-P4H⁺ и PhC≡CH.

Протестированы различные комбинации методов *ab initio* (DLPNO-CCSD(T), MP2) и DFT (B3LYP(D3), B2PLYP(D3), ω B97X-D). Большинство рассмотренных нами подходов прогнозируют эндоэргичность образования пропаргилового спирта ($\Delta G_r > 0$) и сильно завышенные относительно эксперимента разницы pK_a . Самопроизвольное осуществление реакции ($\Delta G_r < 0$) предсказывает только подход с пересчетом энергии в MP2. Кроме того, метод MP2//B3LYP предоставляет наилучшее значение ΔpK_a относительно эксперимента, занижая его лишь на 0.3 единицы.

№	Подход	ΔG_r , ккал/моль	ΔpK_a (<i>t</i> -Bu-P4H ⁺ – PhCCH)
1	DLPNO-CCSD(T)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*	1.3	2.51
2	DLPNO-CCSD(T)/6-311+G**// ω B97X-D/6-31+G*	2.1	2.82
3	MP2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*	-1.1	1.15
4	MP2/6-311+G**//B3LYP-D3/6-31+G*	-1.5	2.67
5	MP2/6-311+G**// ω B97X-D/6-31+G*	-0.4	0.49
6	B2PLYP-D3/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*	3.3	2.51
7	B2PLYP-D3/6-311+G**//B3LYP-D3/6-31+G*	2.9	3.98
8	B2PLYP-D3/6-311+G**// ω B97X-D/6-31+G*	4.1	3.86
9	B2GP-PLYP-D3/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*	1.6	2.76
	Эксперимент	–	1.45

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ №24-23-00232.

1. Trofimov, V. *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6 (13), 1121–1162.
2. Imahori, T. et. al. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346 (9–10), 1090–1092.

Влияние аминированного и бромированного графена на физико-механические и электропроводящие свойства полимерных композитов

*Торкунов М.К.¹, Шиянова К.А.¹, Рывкина Н.Г.¹, Рыжков С.А.^{2,3},
Савельев С.Д.^{2,3}, Иншаков Е.А.³, Червякова П.Д.³, Мельников В.П.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
2. СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов
3. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

Электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) обладают широким набором полезных свойств, включая высокую электропроводность, теплопроводность, устойчивость к коррозии и хорошие физико-механические характеристики. Эти свойства делают ЭПК перспективными материалами для широкого спектра научно-технических применений. ЭПК используются при производстве электронных устройств, материалов, экранирующих электромагнитное излучение, сенсоров и антистатических покрытий. Такой широкий диапазон применений достигается благодаря многофункциональности ЭПК и возможности адаптации к конкретным требованиям той или иной отрасли.

В качестве электропроводящих наполнителей в ЭПК часто используются наноразмерные углеродные материалы, такие как графен или его функционализированные формы. Основным преимуществом их использования является высокая электропроводность, которая позволяет при низких нагрузках наполнителя добиться получения электропроводящего композита из диэлектрической полимерной матрицы.

Цель данной работы заключалась в разработке и исследовании электропроводящих композитов с сегрегированной структурой на основе различных полимерных матриц (поливинилхлорид, фторопласт-42) и функционализированного графена. Основной задачей являлась проверка гипотезы, что наличие брома и азотсодержащих групп на поверхности будет способствовать дополнительному взаимодействию на границе полимер–наполнитель.

В ходе работы были проведены исследования поверхности композитов с помощью сканирующей электронной микроскопии, изучены концентрационные зависимости электропроводности, а также проанализированы изменения физико-механических свойств полученных материалов. Наибольшее значение электропроводности для композитов, содержащих 1 мас.% аминированного графена, составляло 1.33×10^{-4} См/см, а для образцов, содержащих 1 мас.% бромированного графена, 4.33×10^{-3} См/см.

Обращение движения пульсирующего квантового рэтчета с изменением температуры

Розенбаум В.М.¹, Шапочкина И.В.¹, Трахтенберг Л.И.²

1. Белорусский государственный университет, Минск
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Рассматривается пульсирующий рэтчет с пространственно периодическим двухъямным потенциальным профилем, флуктуирующим на полпериода. Направление движения в таком рэтчете определяется тем, преодоление какого из барьеров, окружающих мелкую потенциальную яму, имеет большую вероятность (рис. 1). При относительно высоких температурах, в соответствии с законом Аррениуса, вероятности преодоления барьеров определяются их высотами, а при температурах, близких к абсолютному нулю, когда движение рэтчета происходит по туннельному механизму, важна также и форма барьера. Поэтому для узкого высокого и низкого широкого барьеров механизм преодоления может оказаться различным и, кроме того, зависящим от температуры. В результате возможно температурно-индуцированное изменение направления движения рэтчета (рис. 2). Представлена простая интерполяционная теория, иллюстрирующая этот эффект. Сформулированы критерии к форме потенциального рельефа, используя которые можно экспериментально наблюдать обращение движения [1].

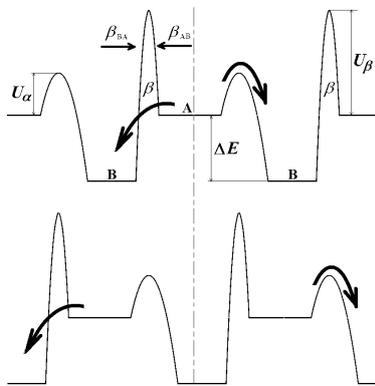


Рис.1. Двухъямные потенциальные профили пульсирующего рэтчета, сдвигающиеся на полпериода (верхний и нижний профили).

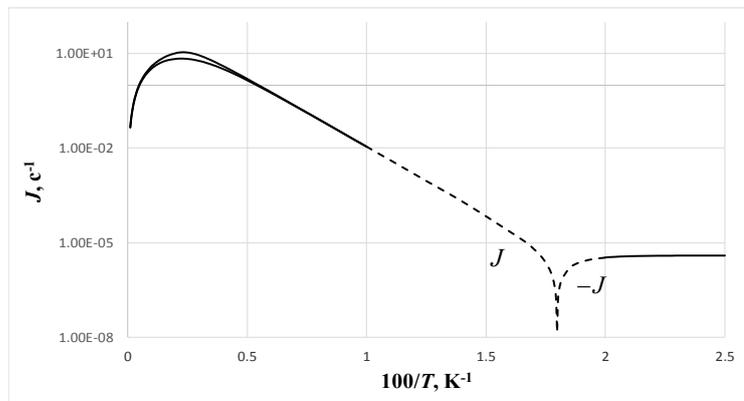


Рис.2. Зависимость потока (логарифмическая шкала) от обратной температуры. Верхние и нижние кривые в области максимумов соответствуют детерминистическим и стохастическим дихотомным флуктуациям.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500071-0).

1. В.М. Розенбаум, И.В. Шапочкина, Л.И. Трахтенберг, Письма в ЖЭТФ **118**, 369 (2023).

Поиск конформационного пространства соединений

Туровцев В.В.
ТвГМУ, Тверь

Поиск конформационного пространства есть первый и обязательный этап определения свойств многоатомных веществ. Для небольших молекул можно ограничиться основным конформером с наименьшей энергией, но для соединений с числом атомов более 20 – 30 число низколежащих (в пределах 2 ккал/моль по энергии) конформеров может быть значительным и это уже сказывается на расчётных значениях, например, скорости реакций, ИК и ЯМР спектрах. В термодинамике определение числа и энергии низколежащих конформеров необходимо при определении энтропии и свободной энергии Гиббса (а также величин, с ними связанных), так как эти величины зависят от энтропии смешения и свободной энергии смешения. Следующий обязательный шаг после определения конформационного пространства есть поиск мольных долей конформеров и их температурных зависимостей. Правильное определение мольных долей для «не жёстких» соединений требует значительных усилий, так как молекулы располагаются в пологих ямах на поверхности потенциальной энергии. Здесь вычисление энергии колебательных состояний требует учёта ангармонизмов.

За последнее время нами были получены конформационные распределения для ибупрофена, оксокана, аминокислот (цистеин и ацетилцистеин), кислород и азот замещённых бензола, алкилтиофенов и других соединений. Сгенерированные структуры предварительно оптимизировались с помощью функционала M06 с базисом DZP слетеровых декартовых функций (6d 10f). Конформеры, располагающиеся в интервале 5 кДж/моль по полной энергии, были изучены с помощью функционалов BMK, CAM-B3LYP, LC-wPBE, M06, wB97, wB97x в базисе 6-311++G(3df,3pd) сферических гармоник (5d 7f). Найдено строение низколежащих конформеров, полные электронные энергии, гармонические и ангармонические колебательные частоты. Для большинства структур получены потенциальные и структурные функции внутреннего вращения и решены торсионные уравнения Шрёдингера в плоских волнах. Вклады внутренних вращений найдены с учётом вероятности отнесения состояний к конкретной потенциальной яме на поверхности потенциальной энергии. По полученным данным вычислены температурные зависимости мольных долей, энтальпии образования, теплоёмкости, энтропии и свободной энергии смешения, а также энтропии и свободной энергии Гиббса рассмотренных веществ.

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Ультрабыстрая протеомика для нахождения мишеней лекарственных препаратов

*Федоров И.И., Имайкина Е.А., Емекеева Д.Д., Казакова Е.М., Бубис Ю.А.,
Иванов М.В., Тарасова И.А., А.А. Назаров, Горшков М.В.*
ИНЭПХФ им В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Одним из определяющим этапов разработки новых лекарственных препаратов является идентификация всех целевых соединений в клетках, в первую очередь, белков, с которыми взаимодействует лекарство. В последние годы, методы химической протеомики для решения этой задачи основаны на полнопротеомном хроматомасс-спектрометрическом анализе. В силу необходимости проведения такого анализа для больших наборов образцов или фракций протеомных смесей даже для одной взаимодействующей системы «лекарство-протеом», особый интерес представляют методы ультрабыстрого анализа, позволяющие измерять количественные изменения всех белков в клеточных протеомах после обработки лекарства или изменении условий воздействия с производительностью сотен и более образцов в сутки. Целью данного исследования была реализация метода ультракороткого полнопротеомного анализа DirectMS1 (Ivanov et al., Anal. Chem. 2020) и разработка методики на его основе для поиска целевых белков и механизмов действия лекарств на уровне всего клеточного протеома на примере клеточных линий рака различного типа, обработанных как известными, так и новыми экспериментальными онкопрепаратами. В частности, DirectMS1, работающий в режиме 5-минутных разделений протеолитических смесей, был впервые реализован для метода так называемого температурного протеомного профилирования (TPP, thermal proteome profiling, Savitski et al., Science 2014). Для каждого проанализированного протеома идентифицировалось от 800 до 1400 белков. На основе полученных с помощью модуля DirectMS1Quant (Ivanov et al., J. Prot. Res. 2022) для количественного анализа данных были получены температурные профили растворимости каждого идентифицированного белка до и после обработки лекарством. В результате статистического анализа полученных профилей растворимости для каждого из исследуемых лекарств были выявлены непосредственно взаимодействующие белки. В дополнение к TPP, метод ультракороткой протеомики DirectMS1 был реализован для экспрессионной протеомики с целью выявления дифференциально-экспрессированных белков для тех же систем «лекарство-протеом» и сравнения с полученными мишенями лекарственного воздействия. Проведенный в работе анализ генных онтологий позволил сделать предположения о роли выявленных мишеней в различных внутриклеточных процессах, ассоциированных с воздействием, и возможных механизмах лекарственного действия. В докладе будут рассмотрены результаты, полученные для клеточной линии рака яичников A2780 и онкопрепаратов топотекан, 8-азагуанин и экспериментальных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-14-00229-П).

Дегидрирование алкилароматических углеводородов в каталитических мембранных реакторах

Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Непрерывный рост добычи, переработки и потребления горючих ископаемых ставит новые задачи перед мировой нефтехимической отраслью. В этом ключе большой практический интерес представляет создание новых, более эффективных процессов дегидрирования ароматических углеводородов для получения широкой гаммы востребованных мономеров. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать процессы, осуществляемые в каталитических мембранных реакторах на основе пористых керамических конвертеров.

Реализация предлагаемой идеи стала возможной с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических материалов с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) их модификации каталитическими покрытиями, которые состоят из плотноупакованных наноразмерных активных частиц и наносятся методом пропитки. Этот приём позволяет на несколько порядков уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов катализаторов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами.

Развитая сеть пор каталитических конвертеров в сочетании с равномерно нанесёнными на их стенки активными компонентами образует собой так называемый «ансамбль микрореакторов». В результате за счёт заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора. Кроме того, предусмотренная возможность совмещения стадии превращения реагентов со стадией селективного извлечения образующегося водорода на палладийсодержащей мембране непосредственно из зоны реакции, повышает эффективность процесса. В промышленных масштабах всё перечисленное может стать мощным инструментом повышения эффективности и экологической безопасности функционирования нефтехимических производств.

Благодарность

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

²Н ЯМР исследование процесса плавления и силы водородной связи в ионных жидкостях на основе иона пиридиния

Художитков А.Э.^{1,2}, Колоколов Д.И.^{1,2}

1. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
2. Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Ионные жидкости считаются перспективными кандидатами на роль электролитов в электрохимических устройствах. Высокая проводимость, стабильность, низкая температура плавления — это качества, которые ищут исследователи в этой области. Кроме того, большой интерес представляет тип фазового перехода твердое тело-жидкость. Некоторые ионные жидкости кристаллизуются при охлаждении, другие подвергаются стеклованию. Стеклообразующие ионные жидкости могут демонстрировать высокую подвижность ионов при температурах ниже точки плавления, что благоприятно сказывается на проводимости. Поэтому интересно выяснить, как различные модификации структуры ионной жидкости влияют на процесс плавления и подвижность ионов.

В данной работе исследовались ионные жидкости на основе катиона $[\text{Py}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}]^+$ ($n = 1, 2, 4, 6, 7, 9$) и аниона $[\text{NTf}_2]^-$. Эти ионные жидкости имеют относительно низкую температуру плавления и поэтому интересны для электрохимических применений. Варьирование длины гидроксильной цепи катиона дает возможность регулировать величину дисперсионного взаимодействия между ионами. Эти изменения могут оказывать влияние на плавление и прочность водородной связи.

Мы применяем твердотельную ²Н ЯМР-спектроскопию, чтобы охарактеризовать прочность и подвижность водородной связи между карбоксильной группой катиона (катион дейтерирован в карбоксильной группе) и анионом. Величина квадрупольной константы дейтерия коррелирует с силой водородной связи (уменьшается при более сильной водородной связи). Спектры ²Н ЯМР состоят из двух сигналов в твердом состоянии, что указывает на возможность различного окружения дейтерия и, следовательно, на наличие разных типов водородных связей.

Благодарность: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-00129, <https://rscf.ru/project/24-13-00129/>

Газификация жидких и пылевидных топлив с получением синтез-газа в фильтрационном режиме с подвижным слоем теплоносителя

*Цветков М.В., Подлесный Д.Н., Зайченко А.Ю., Салганская М.В.,
Салганский Е.А.*

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

В настоящее время в энергетической сфере сложилась ситуация, при которой для решения ряда экологических проблем в России необходимо использовать некондиционные энергоресурсы, количество которых постоянно растёт. Для эффективной переработки некондиционных горючих жидкостей может быть использован процесс фильтрационного горения в противоточном режиме. Газификация твердого пылевидного топлива в режиме фильтрационного горения позволяет значительно повысить производительность газогенераторной установки по сравнению с газификацией крупных кусков топлива.

Цель работы – экспериментальное исследование закономерностей газификации жидких и пылевидных топлив в режиме фильтрационного горения в противоточном реакторе с подвижным слоем инертного гранулированного теплоносителя с получением синтез-газа.

На модельном жидком углеводородном топливе изучены закономерности конверсии в фильтрационном режиме в плотном слое теплоносителя в зависимости от эквивалентного отношения окислитель/топливо (φ). При добавлении пара в состав окислителя возможно повысить эффективность процесса выше 90%, при этом калорийность получаемого продукт-газа достигает 6-7 МДж/м³. Подобран оптимальный диапазон φ , при котором увеличиваются концентрации СО и Н₂, а также снижаются концентрации углеводородов при еще достаточно высокой эффективности процесса 70-80%.

При сжигании твердого пылевидного топлива добавление пара снижает температуру горения из-за эндотермической реакции окисления углерода парами воды, причем содержание водорода повышается примерно в 2 раза. Полученный газ не содержит заметной концентрации пиролизных смол и после очистки от летучей золы может быть пригодным для питания газового двигателя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение от 24.04.2024 № 075-15-2024-543.

Характеристика биоуглей, полученных при пиролизе водоросли *Saccharina japonica*

Цветкова Ю.Ю.¹, Подлесный Д.Н.¹, Цветков М.В.¹, Глухов А.А.¹, Кислов В.М.¹,
Зайченко А.Ю.¹, Салганский Е.А.¹, Латковская Е.М.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. ФГБОУ ВО СахГУ, Южно-Сахалинск

Морские водоросли обладают высоким потенциалом среди возобновляемых источников энергии благодаря их высокой скорости роста, эффективной фиксации диоксида углерода и отсутствию конкуренции с сельскохозяйственными угодьями за площади земли. Количество выращиваемых макроводорослей в мире стабильно увеличивается (ежегодный темп роста 10%) и в настоящее время мировой рынок производства водорослей оценивается в 11.8 млрд долларов. Одной из наиболее распространенных водорослей считается бурая водоросль *Saccharina japonica* – перспективный вид макроводорослей для использования в энергетике.

Цель работы – получение биоуглей из морской водоросли *Saccharina japonica* при различной температуре пиролиза и изучение характеристик полученных биоуглей.

Температура является важным параметром, влияющим на выход биоугля и его элементный состав. При температуре до 300°C происходит частичное окисление компонентов водоросли (альгинаты, фукоидан) в биоуголь с выходом последнего 50.4%. С повышением температуры наблюдали снижение выхода биоуглей, что можно объяснить разложением других основных компонентов водоросли (маннита, ламинарина, липидов, белков). Определен элементный состав биоуглей и рассчитана низшая теплота их сгорания по формуле Менделеева. Зольность водоросли *Saccharina japonica* составила 9.2% (при 550°C), которая включает в себя в основном соединения щелочноземельных (Ca, Mg) и щелочных металлов (Na, K).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания FFSG-2024-0016 (№ государственной регистрации 124020500064-2) и темы № FFFF-2024-0004.

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН <https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>.

Диффузионно-контролируемая реакция с полимерной молекулой в произвольной вращательно-изомерной конформации

Четвериков А.О.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Теоретические исследования и анализ экспериментальных данных диффузионно-контролируемых реакций с участием полимерных молекул затруднены ввиду конформационного многообразия, присущего этим соединениям. В предыдущих теоретических работах был развит подход к определению скорости реакций с множеством реакционных центров. Однако его применение в случае полимеров ограничилось только длинными молекулами в виде линейной цепи или гауссова клубка.

В данной работе получен более общий результат для цепей конечной длины с фиксированным валентным углом и произвольным вращательным потенциалом между сегментами.

Реакционные зоны в полимерной цепи представлены набором из N эквивалентных сфер, на границах которых происходит необратимая реакция с непрерывно распределённым реагентом. Соседние звенья располагаются друг относительно друга под заданным валентным углом и распределённым по некоторому закону значением диэдрального угла. Соответствующая краевая задача диффузионного уравнения решается в так называемом монополярном приближении [1]. Полученное решение приближенно усредняется по функциям распределения всех возможных парных расстояний между сферами в ансамбле полимерных молекул в произвольной вращательно-изомерной конформации.

Таким образом удалось в замкнутой форме получить выражения для эффективного радиуса и константы скорости рассматриваемой реакции при произвольных структурных параметрах. Функциональная зависимость полученного решения от числа звеньев в пределе $N \rightarrow \infty$ соответствует известной асимптотике для случайного массива частиц в трёхмерном пространстве [2]. Определена область значений длины цепи, валентного и диэдрального углов, в которой функциональная зависимость решения отличается от асимптотического. Результаты были проверены с помощью стохастического моделирования и находятся с ним в полном согласии.

[1] Traytak S. D. The diffusive interaction in diffusion-limited reactions: the time-dependent case // *Chem. Phys.* – 1995. – Т. 193. – №. 3. – С. 351-366.

[2] Calef D. F., Deutch J. M. Diffusion-controlled reactions // *Annual Review of Physical Chemistry.* – 1983. – Т. 34. – №. 1. – С. 493-524.

Конверсия этанола в авиационное топливо

Чистяков А.В., Багдатов Р.А., Манекина А.В.
ИНХС РАН, Москва

В связи с ограниченностью ископаемых источников энергии и на фоне растущих потребностей транспортной системы (более половины добываемой нефти идёт на топливные нужды) остро встает вопрос о частичной, а затем и полной замене нефтепродуктов в топливе.

Этанол может сыграть важную роль в обеспечении развивающейся отрасли экологически чистого авиационного топлива (SAF), которое позволяет снизить выбросы углекислого газа в авиации. На сегодняшний день существует два основных подхода к производству авиационного топлива из этанола: Vertimassi Lanza/PNNL. Наиболее перспективным и, как следствие, распространённым является процесс Lanza. Он включает в себя следующие стадии: дегидратация этанола, олигомеризация этилена, гидроизомеризация полученных олигомеров. Стадия олигомеризации этилена является наиболее сложной в данном процессе. В РФ существует только одна установка по олигомеризации этилена по методу Sablin (Нижнекамскнефтехим) производительностью 40 тыс.т/год. Такой производительности недостаточно, чтобы обеспечить потребности полимерной промышленности, и тем более, удовлетворить нужды авиации в возобновляемом топливе.

На сегодняшний день существует два основных способа получения этилового спирта: гидратация этилена, и брожение пищевого сырья. В промышленности преимущественно используется второй метод, им производится более 90% этанола. Также большую популярность в последние годы приобретает идея выделения этилового спирта из предварительно гидролизованных растительных отходов сельского производства. Это позволяет экономить посевные площади и оптимизировать процесс утилизации огромного количества биомассы в агропромышленности.

Проведен анализ основных методов получения авиационного топлива на базе возобновляемого сырья. Обоснована перспективность использования этанола в качестве сырья для производства авиационного топлива. Предложен способ получения алканов до C_{16} путем олигомеризации этанола с последующей дегидратацией получаемых спиртов и гидроизомеризацией.

Применение методов сканирующей зондовой микроскопии для перемещения в нанометровых масштабах и изолирования апконверсионных наночастиц NaYF_4 и YVO_4 допированных Yb и Er

*Чукланов А.П., Морозова А.С., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К.,
Леонтьев А.В., Никифоров В.Г., Нургазизов Н.И.*
КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Наночастицы, проявляющие люминесцентные апконверсионные свойства (когда поглощаются два низкоэнергетических фотона в ближнем ИК диапазоне и излучается один квант видимого спектра) — перспективный объект для решения ряда фундаментальных и прикладных задач. Например, благодаря однозначной зависимости между интенсивностью люминесцентных линий от температуры апконверсионные наночастицы (АНЧ) могут использоваться как сверхчувствительные термометры с высоким пространственным и временным разрешением. Среди преимуществ АНЧ можно выделить: высокую оптическую прозрачность в ближнем ИК биологических тканей, отсутствие паразитной люминесценции, уменьшение локального нагрева ИК-накачкой.

В работе в качестве методов исследования были выбраны атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая микроскопия и оптическая конфокальная микроскопия (ОКМ). В качестве подложки использовали предметное стекло с предварительно нанесенными механическим способом взаимно перпендикулярными метками-микроцарапинами. Размер микроцарапин подбирался таким образом, чтобы их можно было визуализировать и в АСМ и в ОКМ, и таким образом исследовать один и тот же участок поверхности разными методами.

Для манипулирования АНЧ использовался АСМ Solver-Bio (NT-MDT) совмещенный с обычным оптическим микроскопом, который позволял искать область для АСМ-манипуляций вблизи перекрестия царапин. Использовались кантелеверы марки N11-A AIBS жёсткостью 3 Н/м, и собственной частотой колебаний 55 кГц. Данный тип кантелеверов можно отнести к «мягким полуконтактным»: в полуконтактном режиме они создают небольшую силу взаимодействия с поверхностью, в контактом же режиме можно достичь силы взаимодействия с поверхностью $>10^{-7}$ Н. Таким образом одним зондом возможно и визуализировать поверхность и манипулировать объектами на ней.

В результате контролируемых микроманипуляций в АСМ и регистрации спектров люминесценции в ОКМ с разрешением порядка 0.7 мкм убедительно показана как принципиальная возможность, так и конкретная реализация алгоритма «расчистки» поверхности с нанесенными из раствора АНЧ и зарегистрирована люминесценция от отдельной заранее выбранной АНЧ, что по нашим данным было сделано впервые. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-29-00516.

Моделирование механизмов адсорбции и гидрирования норборнадиена и норборнена на поверхности палладия

Шамсиев Р.С., Флид В.Р.

ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва

Норборнадиен (NBD), норборнен (NBE) и их производные являются перспективными полупродуктами для органического синтеза [1]. Несмотря на отсутствие сопряжения между двойными связями в молекуле NBD, недавние исследования [2] показали возможность селективного (неполного) гидрирования NBD до NBE на гетерогенных Pd-катализаторах. Для понимания механизма процесса гидрирования NBD в данной работе проведено моделирование возможных способов взаимодействия молекул NBD и NBE с поверхностями Pd(111) и Pd(100) и различных маршрутов образования NBE из NBD, норборнена из NBD и NBE, а также побочного нортрициклана из NBD.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода DFT-PBE. Поверхности Pd(111) и Pd(100) моделировались в кластерном приближении. Согласно расчетам тип образующейся адсорбционной структуры молекул NBD и NBE зависит, прежде всего, от их эндо/экзо-ориентации при сближении с поверхностью (рис. 1). При этом двойные связи NBD и NBE взаимодействуют с атомами Pd по di- σ - или π -типу. Для NBD наиболее энергетически предпочтительной является эндо-tetra- σ -структура ($E_{\text{ads}} = 43.7-48.5$ ккал/моль), а для молекулы NBE – экзо-di- σ -структура ($E_{\text{ads}} = 25.8-27.4$ ккал/моль). Адсорбированные структуры способны к миграции по поверхности Pd. Анализ энергетических профилей показывает, что на механизм процесса гидрирования большое влияние оказывает не только способ адсорбции молекул NBD и NBE, но и тип поверхности палладия.

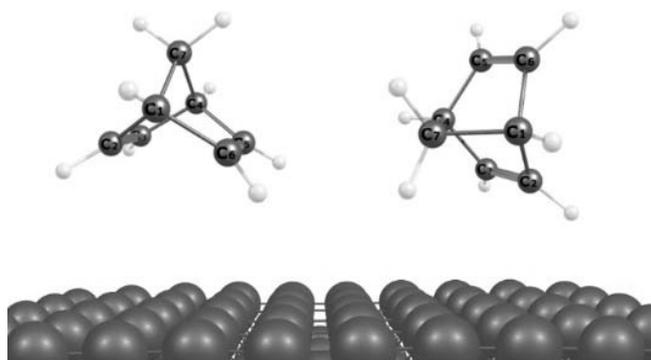


Рис. 1. Эндо- (слева) и экзо- (справа) ориентация NBD относительно поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №23-73-00123.

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Успехи химии, 2018, Т.87, №12, С.1169.

[2] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. Координац. химия, 2021, Т.47, №10. С.628.

Влияние структурных особенностей покрытий из углеродных нанотрубок на угловую зависимость диффузного отражения

Шаповалова О.В., Иштеев А.Р., Гатин А.К., Бойченко Е.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Известно, что в процессе химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) происходят два параллельных процесса: растворение углеродсодержащих газов в железном катализаторе и восстановление железа в потоке водорода. В данной работе рассматривается влияние структурных особенностей каталитических покрытий на отражающие свойства массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВО-УНТ). Экспериментальные исследования проведены на вертикально ориентированном «лесу» УНТ, выращенных на гибкой стальной подложке. Для создания буферного слоя и катализатора использовался вакуумный метод ионного напыления, при котором была испарена пленка катализатора с тенденцией к росту зерен со временем. Продуктом синтеза являются углеродные нанотрубки с диаметром, равным размеру зерен карбида. Таким образом, мы можем управлять оптическими свойствами и отражательной способностью (в зависимости от угла) путем изменения размера зерен катализатора.

В работе представлена зависимость спектра отражения и угла, результаты рамановской спектроскопии и наиболее иллюстративные изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные данные показывают, что структурные изменения в катализаторе значительно влияют на оптические свойства покрытий из УНТ. Это открывает новые возможности для разработки материалов с заданными характеристиками отражения и поглощения света, что может быть применено в различных областях, таких как солнечная энергетика и оптические устройства.

Топологический фазовый переход от антиферромагнитного и ферромагнитного топологического изолятора к Дираковскому и Вейлевскому полуметаллу в системе $Mn_{1-x}Ge_xBi_2Te_4$

Шикин А.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Методами фотоэлектронной спектроскопии с ультравысоким угловым и энергетическим разрешением и теории функционала плотности проведено сравнительное экспериментальное и теоретическое исследование изменений электронной структуры (дисперсионных зависимостей) для топологического изолятора (ТИ) со стехиометрией $Mn_{1-x}Ge_xBi_2Te_4$ при постепенном замещении атомов магнитного металла Mn на атомы немагнитного элемента Ge при изменении концентрации Ge (от $x=0$ до 0.75). Было показано, что при увеличении концентрации атомов Ge величина объемной запрещенной зоны в точке Дирака уменьшается и при $x=0.45-0.55$ достигает минимума с формированием плато с величиной объемной запрещенной зоны, близкой к нулевой. Выделены особенности, характерные для топологических поверхностных состояний и показано, что данные состояния исчезают из спектров при концентрациях Ge около 40%. При этом в области точки Г формируются поверхностные не топологические поверхностные состояния с энергетическим расщеплением 70-80 мэВ. Для выявления природы наблюдаемых изменений и возможности формирования в системе при данных концентрациях состояния магнитного Вейлевского полуметалла были проведены модельные расчеты изменений электронной структуры для $Mn_{1-x}Ge_xBi_2Te_4$ с АФМ и ФМ упорядочением в направлениях КГМ и КГZ зоны Бриллюэна при изменении величины спин-орбитального взаимодействия и межплоскостных расстояний. Расчеты показали возможность реализации в изучаемой системе серии топологических фазовых переходов – из состояния топологического изолятора в состояние тривиального изолятора (а) через фазу Дираковского полуметалла для антиферромагнитной (АФМ) фазы и (б) для ферромагнитной (ФМ) фазы – через серию фаз Дираковский полуметалл - Вейлевский полуметалл - Дираковский полуметалл. Показано формирование точек Вейля в ГZ направлении для ФМ фазы и их аннигиляция при изменении величины спин-орбитального взаимодействия и модуляции межплоскостных расстояний с переходом в фазы топологического и тривиального изолятора. Были проведены модельные расчеты влияния изменений локального магнитного упорядочения в АФМ ТИ $Mn_{1-x}Ge_xBi_2Te_4$ при замещении атомов Mn на атомы Ge через слой, которые показали возможность формирования состояния магнитного Вейлевского полуметалла в данной системе при концентрациях Ge порядка 40% без внешнего перемангничивания. Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 23-12-00016).

Активные центры в катализе окисления СО на Cu/Ce модифицированных цеолитах

Шилина М.И.¹ Иванин И.А.¹, Удалова О.В.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Системы CuO-CeO₂ широко используются в реакциях полного (TOX) и селективного в присутствии H₂ окисления СО (CO-PROX). В работе предлагается новый подход, связанный с применением цеолитов в качестве матрицы для создания новых типов активных центров, стабилизирующихся в каналах цеолита. Ранее на примере Co/Ce модифицированных цеолитов ZSM-5 мы показали, что эффект синергизма металлов в каталитическом окислении СО связан с формированием в каналах цеолита смешанных кобальт-цериевых структур оксокатионной природы [1,2]. В данной работе обнаружено, что цеолиты, модифицированные медью и церием, эффективны не только в реакциях полного, но и селективного в избытке H₂ окисления СО.

Изучено влияние типа каркаса цеолита, соотношения Si/Al, содержания металлов и порядка введения компонентов на формирование активных центров, их активность и селективность в окислении СО. На основе исследований РФА, ПЭМ, РФЭС, ЭПР, ЭСДО, ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО и H₂-ТПВ установлено, что ключевое значение в катализе имеет синергическое взаимодействие меди и церия не только на поверхности, но и в каналах цеолита. В Cu-Ce-цеолитах ZSM-5 формируются два типа центров, вклад которых зависит от отношения Cu/Ce и Si/Al каркаса. При Cu/Ce \geq 1 ключевую роль играют ионы Cu⁺, связанные с частицами CeO₂ на поверхности, а при Cu/Ce < 1 и низком значении Si/Al – смешанные медь-цериевые оксокатионы в каналах цеолита [3,4]. Более широкие каналы цеолита Beta в меньшей степени способствуют формированию активных центров обоих типов. Наличие фазы CuO на поверхности катализаторов способствует протеканию побочной реакции окисления водорода. Катализатор на основе ZSM-5 (Si/Al =15), модифицированный медью (2.6 масс.%) и церием (10 масс.%) позволяет достичь > 99% конверсии СО в CO-PROX в диапазоне 150-190 °С.

Работа выполнена при поддержке программы развития МГУ имени М.В.Ломоносова.

Литература:

1. M.I.Shilina, O.V.Udalova, et al. ChemCatChem., 12 (2020) 2556.
2. И.А. Иванин, М.И. Шилина et al . Кинетика и катализ, 62 (2021) 757.
3. И.А.Иванин, М.И. Шилина et al. Кинетика и катализ, 64 (2023) 6314.
4. Ivanin I.A., M.I.Shilina, et al. Appl. Surf. Science, 655 (2024) 159577.

Твердые композитные электролиты на основе цезиевой соли фосфорновольфрамовой кислоты и каликсарена

Шмыглева Л.В., Старков А.В., Лапшин А.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Как водород, так и монооксид углерода не обладает ни цветом, ни запахом, а высокая скорость диффузии обеспечивает быстроту распространения водорода. Поэтому разработка компонентов газовых сенсоров на H_2 и CO , в частности, электролитических систем, играющих роль протонно-обменной мембраны, является актуальной задачей.

Наиболее быстродействующими сенсорами на водород являются устройства на основе гетерополисоединений. Это связано с наличием у таких материалов электрокаталитических свойств в реакциях с участием водорода и кислорода. Однако масштабное их применение в сенсорах затруднено ухудшением их механических свойств что при прессовании (расслаиванием и появлением трещин). Добавление непроводящих полимерных добавок снижает быстродействие сенсоров, поэтому их замена на проводящие материалы весьма перспективна. Одним из вариантов протонпроводящей добавки является каликсаренсульфо кислота. Композитные материалы на основе гетерополисоединений и каликсаренсульфо кислоты показали свою работоспособность в сенсорах. [1,2] До конца остается непонятным как состав композитных электролитов влияет на их свойства (влагосодержание, термическую стабильность, протонпроводящие свойства).

В качестве гетерополисоединения в данной работе была выбрана водонерастворимая кислая цезиевая соль фосфорновольфрамовой кислоты (которую можно получить в чистом виде без примеси исходной кислоты) и каликсаренсульфо кислота с 4 бензольными кольцами. Композиты были получены путем пропитывания соли водным раствором каликсарена. В докладе будут представлены результаты рентгенофазового анализа, гравиметрии, сканирующей электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии (в том числе при разной температуре), синхронного термического анализа и импедансной спектроскопии в диапазоне температур от -60 до $+50$ °С.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (номер государственной регистрации 124013000692-4).

1. Shmygleva L.V., Chub A.V., Leonova L.S. // Sensors Actuators B. 349 (2021) 130823.
2. Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., et al // Sensors Actuators B. 230 (2016) 470–476.

Разработка, исследование и применение новых материалов на основе шпинели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированной ионами Ca^{2+} и Ni^{2+} , в качестве высокоактивных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ для экологически чистой энергетики

Шутилов А.А., Симонов М.Н., Марчук А.С., Зенковец Г.А., Валеев К.Р.
ФИЦ «Институт катализа им Г.К. Борескова», Новосибирск

В настоящее время глобальное потепление атмосферы представляет значительную экологическую проблему. CO_2 и CH_4 являются парниковыми газами и их вклад в глобальное потепление очень велик из-за большого объема выброса в атмосферу.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является реакцией, позволяющей превращать эти вредные газы в синтез-газ, используемый в химической промышленности. Кроме того, H_2 , выделенный из состава синтез-газа, может быть использован для экологически чистой энергетики. Известно, что наиболее высокую активность в данной реакции среди не благородных металлов проявляют нанесенные $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы. Однако, вследствие спекания частиц никеля и отложения в процессе реакции углерода на поверхности катализатора, происходит быстрая дезактивация. В ряде работ отмечается, что зауглероживание подавляется при модифицировании Al_2O_3 , щелочноземельными элементами. Состав носителя влияет на стабильность катализатора, количество и реакционную способность различных форм углерода, образующихся в ходе реакции.

В данной работе разработаны $\text{Ni}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$) катализаторы и исследовано влияния их состава на физико-химические и каталитические свойства в реакции УКМ.

Катализаторы готовили методом осаждения из растворов солей азотнокислого алюминия, никеля и кальция раствором NH_4OH с последующей промывкой осадка дистиллированной водой, сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов.

По данным РФА в катализаторах $\text{Ni}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$) формируется фаза шпинели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированной ионами Ca^{2+} и Ni^{2+} с удельной поверхностью $110-130\text{ м}^2/\text{г}$. По данным ПЭМ после восстановления в H_2 на поверхности шпинели формируются высокодисперсные (4–5 нм) металлические частицы никеля. Катализаторы демонстрируют устойчивость к зауглероживанию и проявляют высокую активность в исследуемой реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 23-23-10054, <https://rscf.ru/project/23-23-10054/> и Новосибирской области соглашение № 0000005406995998235120802 / № p-72.

Расчет кинетического изотопного эффекта при диссоциации димеров полиглицина как модельной системы для денатурации белков

Яншин А.О.^{1,2}, Киселев В.Г.^{1,2}, Бакланов А.В.¹

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Влияние изотопного замещения на кинетику химических реакций называется кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). КИЭ оказывает существенное влияние на кинетику разворачивания (unfolding) вторичной структуры белков, что приводит к их денатурации (потери активности) в биологических системах. Недавние исследования подтверждают влияние КИЭ на кинетику протекания метаболизма при старении простых и сложных организмов и влияние КИЭ на продолжительность жизни микроорганизмов [1]. Использование оксида дейтерия в качестве растворителя позволяет увеличивать сроки хранения вакцин, что связывают с КИЭ при денатурации белков. Оценка величины КИЭ и его зависимость от свойств белка (его длины) имеет важное значение.

В представленной работе для оценки КИЭ использовался недавно предложенный нами подход для расчета константы скорости разворачивания вторичной структуры белка, позволивший объяснить природу компенсационного эффекта, а также «экзотические» значения Аррениусовских параметров константы скорости для термической денатурации белков [2]. В качестве модельного процесса используется диссоциация димеров полиглицина варьируемой длины. Расчет константы скорости разворачивания димерной структуры проводится в рамках теории переходного состояния с использованием модели «Абсолютно Рыхлого» Переходного Состояния (АРПС). Использование модели АРПС позволяет рассчитать константу скорости, используя характеристики исходной молекулы (димера полипептида) и продукта реакции (две молекулы полипептида). В представленной работе рассчитаны величины упрочнения энергии водородной связи $N-H \cdots O=C$, а также величины КИЭ для реакции диссоциации димеров полиглицина различной длины, при введении тяжелых изотопов D, ¹⁵N, ¹⁸O и ¹³C. Расчеты структуры, энергии, вращательных постоянных и колебательных частот, необходимые для вычисления статистических сумм молекул, выполнялись с помощью теории функционала плотности в рамках подхода B3LYP/6-31G(d). Показано, что, в случае включения дейтерия в водородные связи, КИЭ уже при небольшой длине белковой цепочки достигает высоких значений.

Данная работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00275).

1. Li X., Snyder M. P. //BioEssays. – 2016. – Т. 38. – №. 11. – С. 1093-1101.
2. Baklanov A. V., Kiselev V. G. //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24. – №. 13. – С. 10630.

Стендовые доклады

Применение численного обращения преобразования Лапласа для расчета плотности состояний

Адамсон С.О.¹, Харлампиди Д.Д.^{2,3}, Степанов И.Г.¹, Голубков М.Г.¹

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

2. МПГУ, Москва

3. РУДН им. Патриса Лумумбы, Москва

Оценка констант скоростей мономолекулярных реакций в рамках РРKM и родственных теорий требует вычисления плотностей колебательно-вращательных состояний активированных молекул и переходных комплексов [1, 2]. В реальных системах плотности состояний рассчитываются численным (конечно-разностным) дифференцированием функции $W(E)$ - количества состояний, попадающих в интервал энергий $[0, E]$. Для расчета функции $W(E)$ было предложено несколько методов, включая и аппроксимации обратного преобразования Лапласа [3, 4]. Также была сделана попытка использования численного обращения преобразования Лапласа. Предложенный подход обеспечивал расчет функции $W(E)$ с точностью не менее 1%, но оказался чувствителен к величине вещественного сдвига области интегрирования [4].

Предлагаемый вариант метода численного обращения преобразования Лапласа основан на том, что интегрируемое произведение функций является произведением периодической функции e^{iz} , где z — независимая переменная, и аперидической. Это позволяет заменить исходный несобственный интеграл суммой интегралов по области $[0, 2\pi]$. При этом суммирование интегралов завершается по достижении требуемой точности вычисления $W(E)$. Данный метод расчета опробован на примерах молекул H_2O , NH_3 и CD_4 . Найдено, что он нечувствителен к выбору сдвига области интегрирования и уже при 40 узлах интегрирования на интервал длины 2π обеспечивает точность расчета менее 0.5 % в диапазоне энергий 0 – 200 ккал/моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060–4).

1. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 3. P. 359.
2. Baer T., Mayer P.M. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1997. V. 8. № 2. P. 103.
3. Stein S.E., Rabinovitch B.S. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 6. P. 2438.
4. Hoare M.R., Pal P. // Mol. Phys. 1971. V. 20. № 4. P. 695.

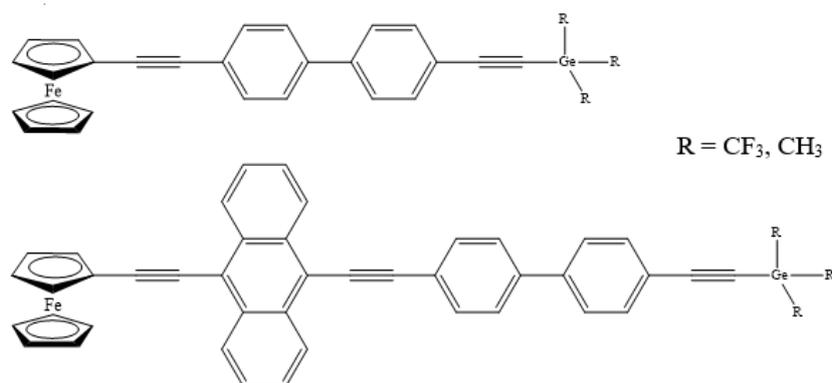
Энергии связи экситона в производных дифенила с ферроценильными и фторсодержащими гермилльными заместителями: теоретическое исследование

Алёшин Д.А.¹, Ермолаев Н.Л.², Игнатов С.К.¹

1. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

2. ИПФ РАН, Нижний Новгород

Солнечная энергия — один из возобновляемых источников энергии. Одно из перспективных направлений ее освоения — разработка органических солнечных фотовольтаических элементов. Они дешевые, гибкие и зачастую более просты в изготовлении, чем неорганические солнечные элементы. Однако они обладают низким КПД и временем службы. Решение этой проблемы возможно путем разработки новых высокоэффективных органических фотовольтаических материалов. Недавно были предложены такие материалы на основе производных дифенила с ферроценильными и фторсодержащими гермилльными заместителями [1]. В настоящей работе изучено влияние антраценилэтинильного фрагмента на оптоэлектронные свойства ферроценильных производных дифенила с гермилльными заместителями:



С этой целью методом DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0 и wB97XD) в базе 6-31G(d,p) оптимизирована молекулярная геометрия и методом TD-DFT исследованы 25 возбужденных состояний изучаемых соединений в вакууме и растворителях различной полярности. Изучен внутримолекулярный перенос заряда в молекулах и двумя независимыми способами оценена энергия связи экситона в них. Результаты демонстрируют сильное положительное влияние антраценилэтинильного фрагмента на эффективность разделения зарядов в изучаемых системах и понижение энергии связи экситона за счет этого до уровней лучших известных фотовольтаических материалов.

[1] N. L. Ermolaev et al., *J. Organomet. Chem.* 2023, **983**, 122535.

Благодарности: Программа стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Минобрнауки РФ и программа ННГУ «Мобильность»

Потенциальные возможности полинитропроизводных ряда трис(пирроло) и трис(диазоло)бензолов и 1,3,5-азинов в качестве пластификаторов связующего модельных смесевых твердых топлив (СТТ)

Амосова Е.С.¹, Парахин В.В.², Волохов В.М.¹, Лемперт Д.Б.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. ИОХ РАН, Москва

В качестве потенциальных пластификаторов модельных СТТ были рассмотрены гипотетические соединения – полинитропроизводные ряда трис(пирроло) и трис(диазоло)бензолов и 1,3,5-азинов:



Эти соединения пока не синтезированы, но не видно причин, чтобы они характеризовались очень низкой термостабильностью.

Прежде всего рассчитали ΔH_f° в газовой фазе $\Delta H_f^\circ(\text{газ})$ с помощью квантово-химических расчётов методом G4MP2, входящим в состав программного комплекса Gaussian 09. Из величины $\Delta H_f^\circ(\text{газ})$ известными методами были оценены энтальпии образования изучаемых соединений в конденсированной фазе.

Рассмотрены композиции модельных СТТ, содержащих гидрид алюминия, металлический алюминий и не содержащих металлического горючего. Показано, что рассматриваемые тетрациклы могут найти применение в качестве пластификаторов активного связующего в составах СТТ, обеспечивающих более высокие энергетические параметры по сравнению с аналогичными топливными композициями с использованием столь мощных пластификаторов как нитроглицерин НГЛ или тетранитрометан ТНМ.

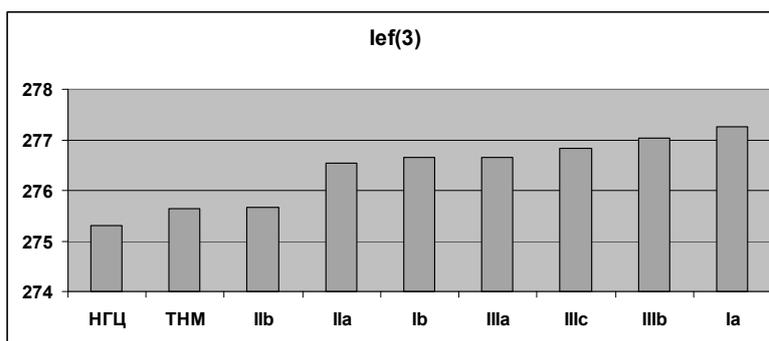


Рисунок. Величины $I_{ef}(3)$ составов, содержащих 27 об.% связующего ПМВТ/пластификатор = 1:4, 25% гидроксида алюминия и аммониевую соль динитрамида

Оптимизацию геометрии и расчет энергетических характеристик проводили согласно госзаданию 124013100856-9 и 124020100045-5. Расчеты ресурсоемкими методами осуществлялись за счет гранта Российского научного фонда (№ 23-71-00005).

Исследование процесса жидкофазной сорбции синтетических красителей на композите «биоуголь/графен»

Ананьева О.А., Кузнецова Т.С., Бадин Д.А., Бураков А.Е., Рыбакова С.О.,
Яркин В.О.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

Актуальной задачей является своевременная очистка водных сред от органических загрязнителей, таких как красители метиленовый синий (МС) и метаниловый желтый (МЖ). Наиболее популярным методом очистки водных сред от данных загрязнителей является адсорбция, ввиду высокой скорости удаления, эффективности процесса избирательности и низкой стоимости.

В данной работе были проведены сорбционные исследования удаления молекул синтетических красителей МС и МЖ биоуглем, модифицированным оксидом графена. Авторами разработана методика получения нанокompозита,

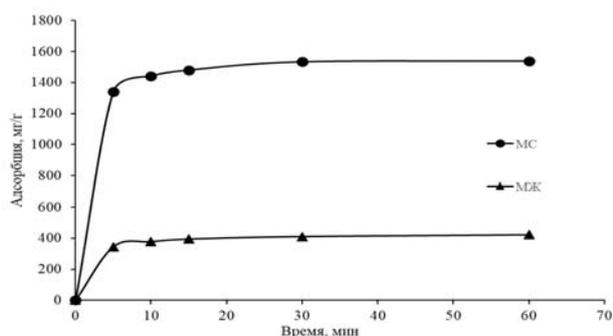


Рисунок 1. – Кинетика адсорбции молекул МС и МЖ материалом П/ОГ

закрывающаяся в следующем. Водная дисперсия оксида графена смешивается с раствором аммонийной соли аскорбиновой кислоты. Далее в смесь добавляется шрот подсолнечника в соотношении Подс:ОГ 2:1. Смесь подвергается ультразвуковой обработке в течение 20 мин и выдерживается при постоянном перемешивании при 80 °С в течение 4 часов. Далее

полученный материал промывается водой до удаления продукта окисления аскорбиновой кислоты (дегидроаскорбиновой кислоты) и загружается в лиофильную сушку на 48 ч при -40 °С в вакууме (5-8 Па), для образования пористого каркаса вследствие сублимации растворителя.

Для оценки адсорбционной способности разработанного материала изучали процесс адсорбции молекул МС и МЖ из модельных растворов с начальной концентрацией 1500 мг/л, время сорбции $t=5, 10, 15, 30$ и 60 минут. Конечная концентрация измерялась на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны $\lambda=815$ нм для МС и $\lambda=565$ нм для МЖ.

В результате проведенных адсорбционных исследований было установлено, что адсорбционная емкость для данного материала по извлечению молекул МС составила 1441,5 мг/г, молекул МЖ – 378,1 мг/г, оптимальное время сорбции – 10 мин (рисунок 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Синтез аддуктов фуллерена C₆₀ с аминокислотами и галловой кислотой

*Андреев С.М.¹, Сиднев П.С.², Пархоменко А.А.², Турецкий Е.А.¹,
Курмашева Р.А.¹, Шатилов А.А.¹, Шатилова А.В.¹, Хаитов М.Р.¹*

1.ФГБУ ГНЦ Институт иммунологии ФМБА России, Москва

2.ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва

Аддукты фуллерена C₆₀ с аминокислотами интересны в свете создания новых лекарственных средств с высокой проникающей способностью с антиоксидантной, противоопухолевой и противовирусной активностью. C₆₀-аддукты с лизином являются удобной платформой для присоединения к ней биологически активных соединений, аминокислот, пептидов и полифенолов, в частности галловой кислоты (ГК). ГК является нетоксичной природной фенольной кислотой и важным функциональным элементом многих флавоноидов с высокой антиоксидантной активностью.

Целью данной работы был синтез аминокислотных аддуктов фуллерена C₆₀ (ААФ), которые использовали как платформу для присоединения ГК и катионных пептидов, как препаратов с антиоксидантной и антимикробной активностью.

Для получения ААФ L-аминокислоты переводили в триметилсилильные (TMS)-производные с помощью N,O-бис-(триметилсилил)-ацетамида и затем вводили в реакцию с фуллереном C₆₀ в диметилформамиде. Очистку ААФ проводили диализом или пересаживанием с использованием органических растворителей. Для селективного присоединения лизина по α-аминогруппе использовали его ε-Вос-производное. Для присоединения ГК использовали ААФ с L-лизином и L-серином в присутствии карбодиимидов. Цистеин-содержащие катионные пептиды присоединяли к аддукту через малеимидопропионовый спейсер.

В итоге синтезированы ААФ с аминокислотами Lys, Arg, Trp, Ser, Thr, Met, Asp (ε-аминокапроновая), Cys, Asp, а также с пептидами Lys-Lys, галловой кислотой и поликатионными пептидами. Продукты охарактеризованы УФ-, ИК-, масс-спектрами, элементным анализом, данными ДСР (размер частиц, дзета-потенциал). Мольное соотношение адденд/C₆₀ находится в диапазоне 3–9. Аддукты, содержащие галловую кислоту показывали сильную антиоксидантную активность в тесте DPPH. Ряд аддуктов использовали в анализе их взаимодействия с арилуглеводородным рецептором (AhR), как вероятной клеточной мишенью для фуллерена, связанной с его разнообразной биологической активностью.

Работа выполнена при поддержке Федерального медико-биологического агентства Российской Федерации (программа «Адьювант-24»).

**Изучение влияния агентов с включенными наночастицами,
компактизирующих ДНК в растворе, на флуоресцентные свойства
связанного с ДНК бромистого этидия**

Артамонова Д.А.¹, Некрасова Т.Н.², Касьяненко Н.А.¹

1. СПбГУ, Санкт-Петербург

2. ИВС РАН, Санкт-Петербург

Наночастицы (НЧ) диоксида титана (TiO_2) широко используются в таких биомедицинских целях, как биосенсорика, лечение рака, доставка лекарств и генная инженерия. НЧ TiO_2 обладают биологической активностью благодаря своим антиоксидантным, антибактериальным, фотокаталитическим и противораковым свойствам. В медицине используются также лантаноиды (в том числе самарий (Sm)), поскольку их можно применять для обнаружения и лечения раковых опухолей. На основе наночастиц Sm и TiO_2 могут быть разработаны новые системы для доставки лекарств, а также диагностики и лечения различных заболеваний [1]. ДНК является удобным связующим звеном для биологически активных агентов, но для проникновения в клетки и во избежание преждевременного разрушения структур макромолекула ДНК должна быть компактизована, для чего используются специальные агенты.

В этой работе использовали коммерческий препарат ДНК тимуса теленка Sigma Aldrich. Компактизирующий ДНК катионный полимер ПДМАЭМ с восстановленными на нем наночастицами TiO_2 и TiO_2 -Sm (диоксид титана, покрытый самарием) был синтезирован в ИВС РАН. Полимер ПДМАЭМ, а также ПДМАЭМ, сопряженный с наночастицами, компактизуют ДНК в растворе. Показано, что при отношении концентраций заряженных мономерных звеньев полимера к фосфатным группам ДНК $N/P=1$ наблюдается значительное падение приведенной вязкости раствора ДНК. В этой серии измерений концентрация ДНК поддерживалась постоянной.

Проводится сравнение влияния ПДМАЭМ, ПДМАЭМ- TiO_2 и ПДМАЭМ- TiO_2 -Sm на компактизацию ДНК и люминесценцию красителя при разном порядке добавления полимера и красителя в раствор ДНК. Спектры флуоресценции EtBr для комплексов ДНК с ПДМАЭМ- TiO_2 -Sm показывают отсутствие зависимости интенсивности испускания EtBr от N/P при предварительном связывании красителя с ДНК. Наблюдается устойчивое увеличение интенсивности флуоресценции красителя при его добавлении в раствор ДНК, уже компактизованной полимером ПДМАЭМ- TiO_2 -Sm.

[1] Ghodrati Z., Divsalar A. Biological properties, therapeutic and diagnostic applications of Samarium and Samarium nanoparticles. – 2020.

Эффективный способ получения силикатов бария, допированных европием (III)

Бегларян А.А., Исаакян А.Р., Терзян А.М., Степанян В.Г., Зулумян Н.О.
ИОНХ НАН РА, Ереван

Орто- Ba_2SiO_4 и метасиликаты бария BaSiO_3 , допированные редкоземельными металлами, в частности европием (III), являются идеальной матрицей для получения люминофоров, которые находят применение при изготовлении светоизлучающих диодов, флуоресцентных ламп, плазменных экранов и т.д. Традиционно для их получения требуются гидротермальные условия с дальнейшей термообработкой. Однако применение гидросиликагеля, выделенного из серпентинитов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, в качестве источника диоксида кремния, позволило получить продукт, состоящий из Ba_2SiO_4 и BaSiO_3 , допированных Eu^{3+} , методом осаждения в обычных условиях.

Промежуточные соединения предварительно получались из систем гидросиликагель– NaOH – BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ путем 60-минутного перемешивания при $95\text{ }^\circ\text{C}$ и при комнатной температуре, затем перед одночасовой термообработкой при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ два из четырех полученных образцов подвергались фильтрации. Мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ составляло 1:2. Соли металлов добавляли в таком стехиометрическом количестве, которое способствовало бы получению продукта с составом $\text{Ba}_{1,9625}:\text{Eu}_{0,025}\text{SiO}_4$.

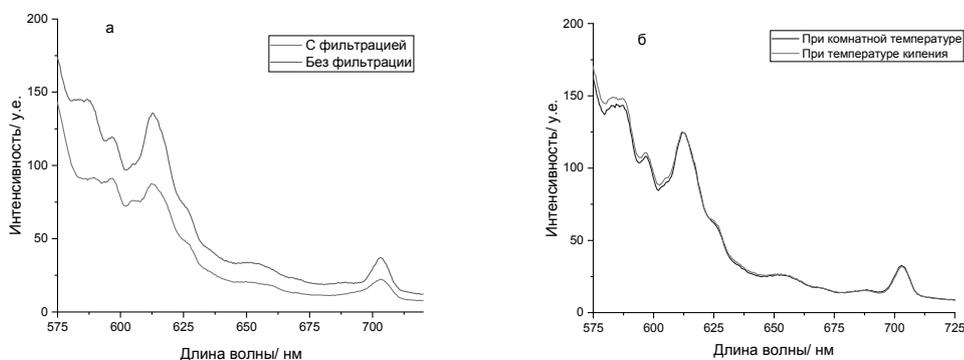


Рис. Спектры люминесценции полученных образцов

Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре SmartLab SE, обнаружил конечные продукты, состоящие из Ba_2SiO_4 и BaSiO_3 . В свою очередь, спектры эмиссии, записанные на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse при возбуждении длиной волны 394 нм, показали, что наиболее интенсивные пики, фиксируются для образцов, полученных при использовании BaCl_2 и не подвергнутых фильтрации (Рис.а), при этом нагрев исходной смеси также не целесообразен (Рис.б). Итак, разработанный метод осаждения позволяет внедрить Eu^{3+} ионы в структуру Ba_2SiO_4 и BaSiO_3 и тем самым придать продукту люминесцентные свойства. *Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов № 21Т-1D131 и 21SCG-1D013.*

Особенности синтеза высокодисперсных алюминатов кальция и магния с использованием эпоксипропана

*Бедило А.Ф.¹, Шуваракова Е.И.^{1,2}, Герус Ю.Ю.¹, Ильина Е.В.¹,
Катишников А.В.¹, Тушаков С.Д.³, Назаренко Т.В.³*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ (филиал) РГУ им. А.Н. Косыгина, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Одним из методов синтеза высокодисперсных оксидных систем является модифицированный золь-гель метод с использованием эпоксипропана в качестве инициатора гелеобразования. Отличительной особенностью данной методики по сравнению с классическим золь-гель синтезом, протекающим через гидролиз алкоксидов, является высокая однородность реакционной среды в ходе процессов гидролиза и поликонденсации. Благодаря этому можно добиться получения монолитных гелей с высокой степенью гомогенности.

В ходе данной работы были получены высокодисперсные образцы алюминатов кальция с использованием в качестве прекурсоров нитратов кальция и алюминия, растворенных в изопропанол. Также в качестве одного из прекурсоров использовали метоксид кальция или изопропилат алюминия. После добавления эпоксипропана в реакционную смесь в течение нескольких минут происходило загустение смеси с образованием прозрачного монолитного гомогенного геля.

Было исследовано влияние методики синтеза, концентрации нитратов и количества добавляемого эпоксипропана на текстурные свойства и структуру получаемых материалов. Удельная поверхность образцов после прокаливании при 500 °С достигала 105 м²/г в зависимости от условий синтеза и сушки. Полученные после сушки образцы были рентгеноаморфными, образование окристаллизованных фаз алюминатов кальция CaAl₂O₄, майенита и Ca₃Al₂O₆ наблюдалось лишь после прокаливании на воздухе при 900 °С.

Также эта методика была применена для синтеза высокодисперсных алюминатов магния из раствора нитратов. Было исследовано влияние соотношения металлов, концентрации нитратов и количества добавляемого эпоксипропана на текстурные свойства получаемых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

Получение модифицированных карбидокремниевых волокон из поликарбосиланов

Соколов М.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Карбидокремниевые (SiC) керамические волокна при высоких температурах обладают высокой прочностью, химической и радиационной стойкостью. Волокна могут служить армирующим каркасом в композитных материалах, применимых во многих отраслях, в частности в космической и авиационной, атомной промышленности.

Существует технология создания SiC волокон методом пиролиза кремнийорганического полимерного прекурсора из поликарбосиланов. После формирования полимерные волокна «сшиваются» для предотвращения плавления при пиролизе. В докладе представлены результаты получения SiC волокон пиролизом прекурсора нового типа, способного к самопроизвольной сшивке. Структура SiC волокон изучены методами электронной микроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

Показана возможность модификации волокон в зависимости от условий пиролиза. Получены волокна, покрытые оболочкой оксида кремния, углеродной оболочкой и покрытые нанородами.

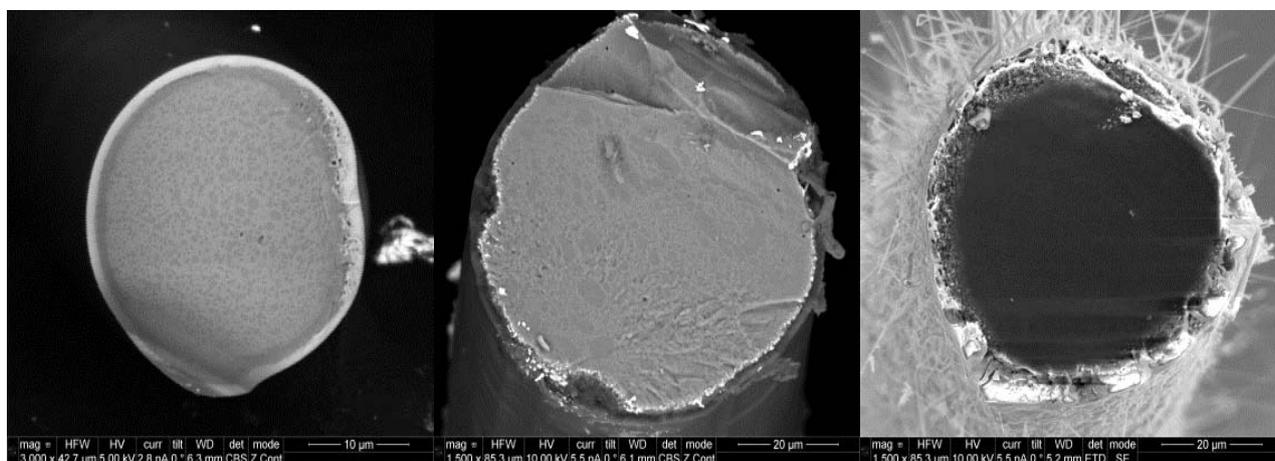


Рисунок 1. Оболочки SiC волокон, слева направо: оксид кремния, углерод, нанородаы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Спинзависимая магниточувствительность ферментативного фосфорилирования в сильных магнитных полях

Бердинский В.Л.

Оренбургский государственный университет, Оренбург

Для объяснения влияния ядерных спинов и сильных магнитных полей на ферментативные реакции *in vitro* и *in vivo* предложен новый механизм синглет-триплетной конверсии электронных пар диамагнитных субстратов в активных центрах фосфорилирующих ферментов. Показано, что контактное взаимодействие Ферми вместе с синглет-триплетной конверсией индуцирует перераспределение электронной плотности в фермент-субстратных комплексах с ионами изотопа ^{25}Mg . Таким образом ядерный спин изменяет кулоновские взаимодействия субстратов и скорость ферментативной реакции. Теоретические результаты объясняют экспериментально наблюдаемые влияние ядерного спина магнитного изотопа ^{25}Mg на внутриклеточный синтез АТФ в бактериях *E.coli* в сильных магнитных полях.

Изготовление изделий из кварцевого стекла для синтеза особо чистых веществ

Борисенко Д.Н., Колесников Н.Н., Фурсова Т.Н.
ИФТТ РАН, г. Черноголовка

Кварцевое стекло используется во многих отраслях промышленности: от традиционных световодов, химических реакторов и посуды до совершенно уникальных изделий с элементами сложной формы. Традиционные методы производства кварцевого стекла и изделий из него не всегда могут удовлетворить требованиям, предъявляемым к степени чистоты химической аппаратуры, используемой при синтезе особо чистых веществ [1]. В кварцевом стекле после газопламенной обработки всегда наблюдается присутствие значительного количества водородсодержащих примесей, в том числе, в виде гидроксильных групп [2]. Большой коэффициент диффузии водорода в кварцевом стекле $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [3] и достаточно низкие значения энергии активации диффузии в сравнении с температурой синтеза приводят к необратимому загрязнению шихты водородсодержащими примесями, что делает непригодными известные методы получения изделий из кварцевого стекла. В докладе представлены способ изготовления и методика обработки изделий из кварцевого стекла, реализуемых за счет получения факела низкотемпературной плазмы независимого дугового разряда с использованием газа теплоносителя аргона. Преимуществом использования низкотемпературной плазмы является получение температур, недостижимых при использовании химического топлива, лёгкость регулирования мощности, пуска и остановки рабочего режима, а также компактность и надёжность устройства плазмотрона. Применение низкотемпературной плазмы, её влияния на качество изделий и особенности технологических приемов работы обсуждаются в докладе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

1. Чурбанов М.Ф., Вельмузов А.П., Суханов М.В. Способ получения особо чистых сульфидов р-элементов III группы периодической системы // Патент РФ № 2513930 от 20.04.2014 г. Бюл. № 11.
2. Вельмузов А.П., Суханов М.В., Чурбанов М.Ф. Поведение гидроксильных групп в кварцевом стекле при термообработке в интервале (750–950) °С. // Неорганические материалы. – 2018. – Т.54. – №9. – С.977–983
3. Дудин А.Н., Юрина В.Ю., Нешименко В.В. Расчет коэффициента диффузии водорода в SiO₂ средствами LAMMPS. // Вестник АмГУ. – 2023. – Т.101. – С.65-69.

Использование водородной связи для катализа реакции конденсации 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина с различными бензальдегидами

Гавришова Т.Н.¹, Петин А.В.^{1,2}, Будыка М.Ф.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. ФФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Производные стирилбипиридина и их металлокомплексы могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов, в том числе для фотодинамической терапии. На данный момент не существует простой методики получения производных данного класса соединений.

Данная работа посвящена разработке метода получения производных стирилбипиридина из 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина и различных бензальдегидов в присутствии и отсутствии катализатора. Для альдегидов, не содержащих гидроксигруппу (метокси- и хлорпроизводные), в качестве катализатора использовался 4-нитрофенол. Повышение реакционной способности метильной группы бипиридина происходит за счет образования водородной связи между атомом азота и фенольным протоном 4-нитрофенола. В случае 4-карбоксистирала реакция конденсации проводилась без катализатора, в качестве катализатора выступала ОН-группа 4-карбоксистирала и внешний катализатор не требовался, схема 1.

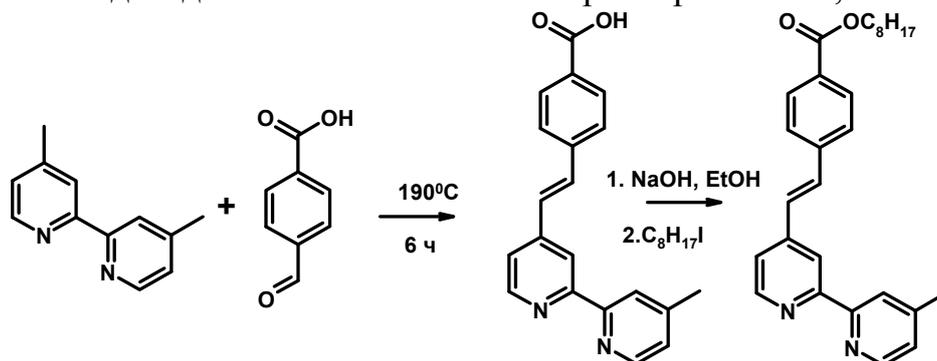


Схема 1. Синтез 4-(4-карбоксистирил)-4'-метил-2,2'-бипиридина и его алкилирование.

В реакцию конденсации вступала только одна метильная группа, поскольку моноконденсированное соединение является тугоплавким и не реагирует далее. Структура продуктов конденсации доказана комплексом физико-химических методов. Для повышения растворимости 4-(4-карбоксистирил)-4'-метил-2,2'-бипиридина для использования в качестве лиганда проводили его алкилирование, схема 1.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Структура, энергии и электронные параметры субнаноразмерных кластеров бериллия. Глобальная оптимизация методом DFT

Бурова С.А., Игнатов С.К.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Предсказание возможных структур металлических кластеров (как моно- так и полиэлементных) требуется для разработки новых наноматериалов для катализа, наноэлектроники и других современных технологий. Однако субнаноразмерные кластеры металлов часто характеризуются высоким разнообразием структур, которые трудно предсказать на основе простых принципов. Наиболее достоверные сведения об их структуре и свойствах достигаются на основе квантово-химического расчета. Кластеры бериллия до настоящего времени были изучены квантово-химическими методами недостаточно, причем в основном внимание привлекали только наиболее устойчивые структуры. В настоящем исследовании мы проводим поиск максимально полного набора изомеров кластеров бериллия $\text{Be}_2\text{-Be}_{12}$ с целью изучения особенностей их структуры и закономерностей формирования их структурных мотивов. Для этого мы проводим долговременную глобальную оптимизацию, т.е. генерацию структур кластеров по эволюционному алгоритму с последующей оптимизацией геометрии методом DFT. Генерация повторяется до того момента, когда при оптимизации перестают возникать принципиально новые изомерные структуры. Перед выполнением расчетов выполнялся подбор функционала DFT, обеспечивающего наилучшее согласие с энергиями и длинами связи набора шести реперных кластерных структур $\text{Be}_2\text{-Be}_7$, оптимизированных на уровне CCSD(T)/cc-pVQZ. Расчет этих структур с помощью 26 различных функционалов DFT в базе 6-31G(d) показал, что наилучшее согласие обеспечивает функционал M08-NX, который был использован в дальнейшей глобальной оптимизации. Все найденные структуры изомеров бериллия были затем уточнены путем оптимизации с повышенными критериями сходимости и расчетом колебательных частот. Структуры, найденные в результате глобальной оптимизации, проводимой с помощью программы RUNNER только частично согласуются со структурами изомеров, полученными ранее аналогичным методом для кластеров Mg. Часть кластеров Be имеют структуры и свойства, резко отличающиеся от кластеров Mg. Сходство и различия их структурных мотивов, электронных и термодинамических параметров обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Проект N-473-99) и программы ННГУ «Мобильность».

Многоуровневые углеволокнистые композиционные материалы на основе частично-кристаллического полиимида

*Ваганов Г.В.¹, Диденко А.Л.¹, Иванькова Е.М.¹, Попова Е.Н.¹,
Ваганов В.В.², Юдин В.Е.¹*

1. ИВС РАН, Санкт-Петербург.
2. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург.

При разработке новых волокнистых композиционных материалов особую привлекательность представляют композиты на основе термопластичных термостойких матриц и армирующих углеродных волокнах. При этом для решения многих задач необходимы материалы способны противостоять знакопеременным циклическим и ударным нагрузкам, которая определяется их межслоевой вязкостью разрушения (трещиностойкостью). Одним из перспективных вариантов достижения в одном материале высокой теплостойкости и трещиностойкости является создание многоуровневых композиционных материалов, в которых непрерывное углеродное волокно сочетается с частично-кристаллическим полиимидным связующим модифицированного равномерно распределенными наночастицами.

В представленной работе в качестве полимерной матрицы для получения углепластика использовали термопластичный частично-кристаллический полиимид (Р-ОДФО)ФТ (поли-{{[4,4'-бис(4''-N-феноксидифенил)имид 1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксид)бензол}}). Для улучшения свойств углепластиков в полиимидную матрицу вводили одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) фирмы OCSIAL (Россия) в количестве до 0.2 мас%. Углепластики были получены методом электростатического напыления порошка полиимида на однонаправленную углеродную ткань Элур П 0,08 (Россия) с последующим каландрированием и прессованием при температуре 360°C.

Исследовали структуру, термические и механические свойства полиимидных углепластиков в закристаллизованном и аморфном состоянии и от введения частиц ОСУНТ.

Анализ механических свойств исходных полиимидных углепластиков показал, что при переходе от аморфного образца к кристаллическому значительно снижается межслоевая вязкость разрушения, вследствие его охрупчивания. При введении углеродных наночастиц в полиимидную матрицу наблюдается значительное возрастание межслоевой вязкости разрушения в закристаллизованном образце углепластика. Данное явление, вероятно, обусловлено увеличением диссипативных свойств в трехфазовом композите. Кроме того, введение частиц ОСУНТ приводит к повышению прочности на изгиб углепластика, особенно в области высоких температур испытания (250°C), что связано с более высокой степенью кристаллизации в случае многоуровневого композиционного материала.

Оценка каталитической активности ДНК-полимеразы β в присутствии одноцепочечных полидезоксирибонуклеотидов

Веденкин А.С.¹, Бухвостов А.А.², Кузнецов Д.А.^{1,2}, Стовбун С.В.¹

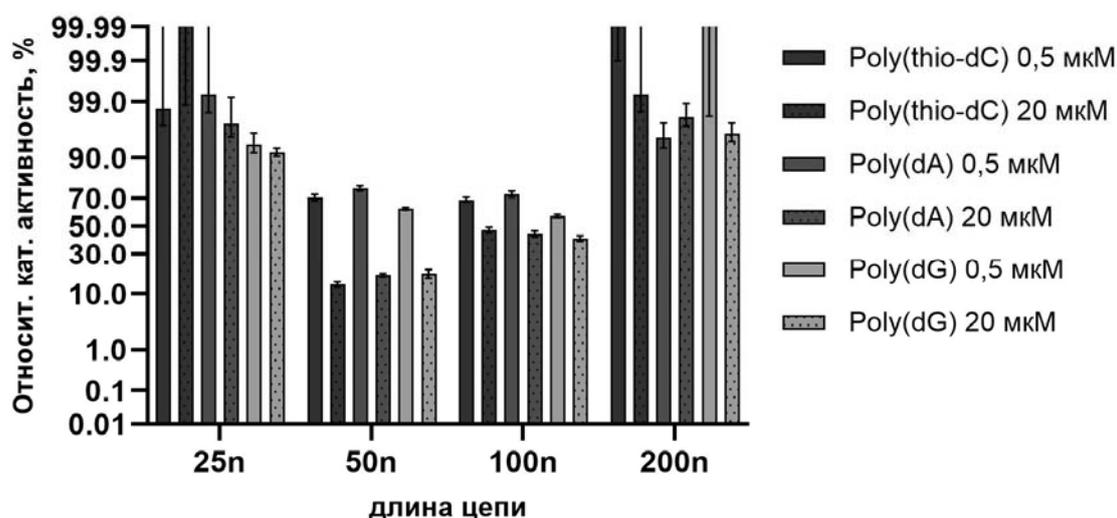
1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. РНИМУ им. Н.И. Пирогова, Москва

Ферменты репарационного комплекса ДНК являются перспективными мишенями в терапии онкологических заболеваний. Данная работа посвящена влиянию одноцепочечных полидезоксирибонуклеотидов (оцДНК) различной длины и состава на ключевой репарационный фермент – ДНК-полимеразу β (Pol β).

При процессировании Pol β , синтезируются одноцепочечные фрагменты ДНК длиной 250–350 нуклеотидов, при обогащении среды магнитными изотопами (²⁵Mg, ⁴³Ca, ⁶⁷Zn) происходит уменьшение длин данных фрагментов до ~40н [1,2]. По нашему предположению, данные полинуклеотиды размером ~40н способны ингибировать активность Pol β . В силу случайного характера локального повреждения ДНК, при репарации должна наблюдаться сильная вариабельность полинуклеотидного состава. Следовательно, при ингибировании основную роль будет играть только длина полинуклеотидов, определяющая, как молекулярную динамику, так и величину действия неспецифических кулоновских и дисперсионных взаимодействий, а также среднее количество водородных связей, приходящихся на нуклеотид в активном центре Pol β .

На рисунке представлена относительная ингибирующая активность оцДНК в отношении Pol β , выделенной из клеток HL-60. Величина активности представляет собой каталитическую активность по отношению к активности интактной Pol β при 37°C.



Исходя из результатов исследования, эффективность действия оцДНК по отношению к Pol β существенно зависела от длины (50-100н) и в значительно

меньшей степени от нуклеотидного состава, что также подтверждается данными наших работ [3-5].

1. Bukhvostov A. A. et al. Retinoblastoma case: shall we get a paramagnetic trend in chemotherapy //Arch Cancer Res. – 2017. – Т. 5. – №. 4. – С. 158-62.

2. Davydov V. V., et al. β -Like DNA polymerases and prospects for their use as targets in chemotherapy of tumors //Biomeditsinskaya khimiya. – 2023. – Т. 69. – №. 3. – С. 145-155.

3. Stovbun S. et al. A new DNA repair-related platform for pharmaceutical outlook in cancer therapies: ultrashort single-stranded polynucleotides //Scientia Pharmaceutica. – 2019. – Т. 87. – №. 4. – С. 25.

4. Stovbun S. V. et al. L, D-Polydeoxyribonucleotides to provide an essential inhibitory effect on DNA polymerase β of human myeloid leukemia HL60 cells //Biochemistry and Biophysics Reports. – 2020. – Т. 24. – С. 100835.

5. Vedenkin A. S. et al. Anti-cancer activity of ultra-short single-stranded polydeoxyribonucleotides //Investigational New Drugs. – 2023. – Т. 41. – №. 1. – С. 153-161.

Изучение физических, химических и биологических свойств наночастиц диоксида титана полученных с использованием экстракта шиповника

Водяшкин А.А.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Наночастицы являются перспективным материалом для применения в различных отраслях жизнедеятельности человека. Наночастицы титана являются одним из самых распространенных материалов в настоящее время. Применение растительных экстрактов в синтезе наночастиц обеспечивают уникальные функциональные свойства, высокую коллоидную стабильность, а также повышают биосовместимость наноматериалов. В своей работе мы предлагаем метод получения коллоидных растворов наночастиц диоксида титана с использованием экстракта шиповника.

Для синтеза наночастиц титана был использован водный экстракт шиповника, полученный после ультразвуковой обработки измельченных плодов, при температуре 45°C. После чего раствор дважды фильтровался и к нему добавлялся буюксид титана, растворенный в изопропиловым спирте, растворы смешивались при нагревании в течение 2ч, после чего перемешивались без нагрева еще в течение 8ч. Затем наночастицы высушивались с помощью роторном испарителя. Для сравнения были получены наночастицы титана без использования экстракта.

С помощью ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа подтверждено взаимодействие экстракта и наночастиц. Также золи диоксида титана, полученные традиционным и «зеленым» методом были изучены с помощью спектроскопии в УФ и видимой области. Для анализа кристаллической структуры был использован рентгеноструктурный анализ. Размер и форма наночастиц титана были изучены с помощью динамического рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. Для оценки влияния растительного экстракта на стабильность были измерены дзеты-потенциал наночастиц, полученных разными методами.

Кроме того, в рамках исследования проведено сравнение биологической активности наночастиц титана, полученных с использованием экстракта и без него. МТТ-анализ и оптическая микроскопии морфологии клеток использовались для оценки влияния применения зеленых методов для оценки биологической активности наночастиц диоксида титана.

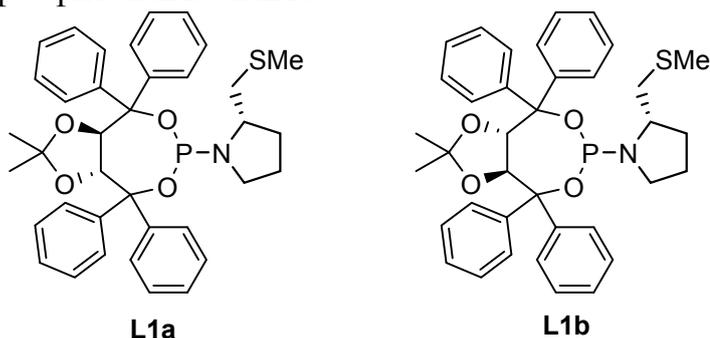
В данной работе был предложен экологичный метод получения наночастиц диоксида титана. Полученные наночастицы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, а также изучена их биологическая активность.

Диастереомерные *P,S*-бидентатные амидофосфиты на базе TADDOL как стереоселекторы для палладиевого катализа

Гаврилов В.К., Фирсин И. Д., Трунина В.М., Сухова Е.И., Васильев Р.М
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

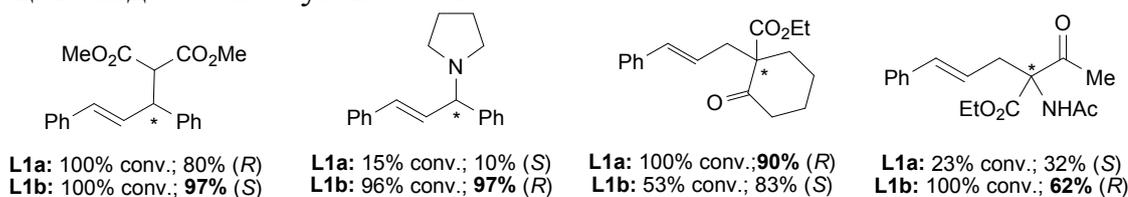
Среди эффективных фосфорсодержащих индукторов хиральности для металлокомплексного катализа существенный интерес представляют C_1 -симметричные *P,S*-бидентатные лиганды. При этом *P,S*-бидентатные амидофосфиты составляют относительно небольшую группу таких хиральных индукторов, применяемых в основном в палладиевом и иридиевом катализе. Они располагают однотипными фосфорными центрами на основе биснафтолов, бисфенолов либо фенола; примеры *P,S*-бидентатных амидофосфитов на основе TADDOL пока немногочисленны.

Конденсацией (*R,R*)-TADDOL или (*S,S*)-TADDOL с PCl_3 были сформированы соответствующие промежуточные хлорфосфиты, которые далее взаимодействовали с (*S*)-2-((метилтио)метил)пирролидином в толуоле в присутствии Et_3N как основания с получением диастереомерных *P,S*-бидентатных амидофосфитов **L1a** и **L1b**.



После очистки флэш-хроматографией **L1a** и **L1b** представляли собой белые твердые, способные к длительному хранению в сухой атмосфере вещества. Их строение было доказано с привлечением данных спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P (в т. ч. методов двумерной ЯМР-спектроскопии 1H - 1H COSY, 1H - 1H NOESY, 1H - ^{13}C HSQC и 1H - ^{13}C HMBC) и элементного анализа.

Новые лиганды были исследованы в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с участием диметилмалоната и пирролидина, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом и этил-2-ацетамидо-3-оксобутаноатом.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № № 19-13-00197.

Замедленная собственная флюоресценция коллоидных квантовых точек фосфида индия: влияние допирования ионами Mn^{2+}

Николенко Л.М.¹, Певцов Д.Н.^{1,2}, Гак В.Ю.¹, Назаров В.Б.¹, Акимов А.В.¹,
Товстун С.А.^{1,2}, Разумов В.Ф.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. НИУ МФТИ, Долгопрудный

Исследовано влияние допирования полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ) фосфида индия InP и InP@ZnS ионами Mn^{2+} на их спектрально-кинетические характеристики в растворах. Спектры поглощения показывают высокую полидисперсность ККТ. В спектре люминесценции ККТ InP:Mn/ZnS видно два пика: 525 и 605 нм. Первый обусловлен флюоресценцией InP; второй, по литературным данным, измерениям ЭПР и кинетики затухания фосфоресценции — фосфоресценцией иона Mn^{2+} . Измерены матрицы возбуждения–люминесценции, времяразрешённые спектры люминесценции и вычислены распределения её времён жизни τ . Предложена теоретическая модель, объясняющая полученные результаты.

Фотолюминесцентные свойства ККТ InP:Mn/ZnS определяются: а) быстрым установлением равновесия возбуждения на собственных уровнях ККТ и примесном ионе; б) большим отношением излучательных констант собственной $k_{cob.}$ и примесной $k_{пр.}$ люминесценции; в) неоднородным уширением, обусловленным полидисперсностью ККТ.

На зависимости τ допированных ККТ от положения пика флюоресценции $\lambda_{cob.}$ (для недопированных ККТ того же размера) можно выделить четыре участка. Для малых ККТ ($\lambda_{cob.} < 460$ нм) возбуждение локализовано на ионе Mn^{2+} и единственным видом излучения является фосфоресценция с $\tau < 4$ мс и длиной волны 605 нм. Для ККТ большего размера ($460 < \lambda_{cob.} < 514$ нм) возбуждение находится преимущественно на ионе Mn^{2+} , но т. к. $k_{прим.} \ll k_{cob.}$, излучение состоит из затухающей фосфоресценции иона Mn^{2+} и сильно замедленной флюоресценции ККТ с $\tau > 4$ мкс. Для ККТ ещё большего размера ($514 < \lambda_{cob.} < 560$ нм) возбуждение сопоставимо распределено между собственными и примесными уровнями, они характеризуются замедленной флюоресценцией ККТ с $\tau < 4$ мкс, фосфоресценция полностью затухает. Для больших ККТ ($\lambda_{cob.} > 560$ нм) возбуждение локализовано на собственных уровнях и τ равно $\tau_{cob.}$. В полидисперсном образце реализуются все 4 сценария, и примесная фосфоресценция имеет большой стоксов сдвиг и мультиэкспоненциальную кинетику затухания с широким распределением τ , а долгоживущая люминесценция — два пика во времяразрешённых спектрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-73-20245. Измерения ЭПР и кинетики затухания фосфоресценции выполнены в рамках госзадания (№№ госрегистрации АААА-А19-119092390079-8 и АААА-А19-119070790003-7).

Действие нитрозильных комплексов железа с ароматическими тиоловыми лигандами на активность фосфодиэстеразы и Ca^{2+} -АТФазы

Покидова О.В.¹, Доброхотова О.В.¹, Пихтелева И.Ю.¹, Горячев Н.С.^{1,2},
Санина Н.А.^{1,2,3}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
3. НОЦ «Медицинская химия» в г. Черноголовке ФГАОУ ВО «Государственный университет просвещения», Мытищи

Монооксид азота (NO) - уникальная сигнальная молекула, регулирующая разнообразные физиологические процессы. При нарушении его выработки в медицинской практике широко используются соединения – экзогенные NO-доноры. К перспективным представителям данного класса относятся моноядерные нитрозильные комплексы $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{NO})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, где R= 4-нитрофенил (комплекс 1) [1] и $(\text{N}_2\text{H}_5)^+[\text{Fe}(\text{SR})_2(\text{NO})_2]^-$, где R= 2-меркапто-5-нитропиридинил (комплекс 2) [2], а также биядерный нитрозильный комплекс $[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{NO})_4]$, где R=m-гидроксифенил (комплекс 3) [3], генерирующие NO в водный раствор самопроизвольно. Целью настоящей работы является исследование влияния данных комплексов на ключевые ферментативные системы живых организмов - фосфодиэстеразу (ФДЭ) и Ca^{2+} -АТФазу саркоплазматического ретикулума (СР).

Исследуемые соединения, в отличие от тиолигандов, входящих в их состав, эффективно ингибируют функции ФДЭ и Ca^{2+} -АТФазы СР в диапазоне концентраций 0.1 мМ-0.01 мМ. Они конкурентно тормозят активность ФДЭ и неконкурентно ингибируют гидролитическую функцию Ca^{2+} -АТФазы СР, рассчитаны константы ингибирования. Наибольшую влияние на активность ФДЭ оказывает комплекс 1 ($K_i=2.3 \cdot 10^{-6}$ М); на Ca^{2+} -АТФазу СР - комплекс 3 ($K_i=1.1 \cdot 10^{-5}$ М). Кроме того, установлено, что все комплексы разобщают гидролитическую и транспортную функции Ca^{2+} -АТФазы СР в концентрациях 0.01 и 0.001 мМ. Наиболее выражено этот эффект наблюдается для комплекса 2.

Полученные результаты позволяют рекомендовать данные соединения для дальнейшего изучения в качестве потенциальных лекарственных препаратов, обладающих антигипертензивной, антиагрегационной и вазодилататорной активностью.

[1] N. A. Sanina, etc. *J. Mol. Struct.*, 2022, 1266, P. 133506

[2] N. A. Sanina, etc. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1181, P. 321

[3] G. I. Kozub, etc. *Inorganica Chim. Acta.*, 2018, 480, P. 132

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации № 24020500019-2.

Эволюция магнитной структуры аморфного ферромагнитного микропровода на основе кобальта

Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Данилов Г.Е.², Попова А.В.¹, Гудошников С.А.^{1,2}

1. ИЗМИРАН, г. Москва

2. НИТУ «МИСиС», г. Москва

Подробное изучение распределения намагниченности во внешнем поле и динамики перемагничивания аморфного ферромагнитного микропровода (АФМ) на основе Со обусловлено его широким использованием в магнитных датчиках на основе ГМИ эффекта. В работе с помощью магнитного сканера измерялось распределение магнитной индукции над отрезками АФМ, востанавливалось распределение намагниченности в микропроводе при наличии внешнего магнитного поля.

В отличие от АФМ на основе железа [1], экстремумы вертикальной компоненты индукции над концами кобальтового микропровода довольно сильно размыты даже в большом внешнем поле. Причем, форма и положение экстремумов при изменении внешнего поля меняются слабо, и только их амплитуда уменьшается. Экстремумы индукции над концами микропроводов почти одинаковы для разных образцов, а особенности профиля индукции в центральной части отрезка микропровода являются его индивидуальными признаками. По-видимому, их появление связано с наличием протяженных дефектов в структуре образца, и в слабом внешнем поле они все больше определяют профиль измеряемой индукции над микропроводом.

Сформулирована расчетная модель, в рамках которой для каждого значения внешнего поля подобрано кусочно-линейное распределение намагниченности $J(x)$ внутри образца, обеспечивающее профиль индукции рассеянного поля, совпадающий с измеренным с достаточной точностью. Анализ показал, что длина неоднородности намагничивания на концах отрезка определяется отношением внешнего поля H к полному перепаду намагниченности J . Так как в кобальтовых микропроводах намагниченность в центре примерно пропорциональна H , то указанное отношение слабо меняется с изменением внешнего поля, во всяком случае в области $H < H_a$. Поэтому, мало меняется и форма распределения индукции над концами образца и над крупными дефектами. Подчеркнем, что во всем диапазоне внешних полей, используемых в эксперименте, не обнаружено периодических структур в распределении намагниченности, во всяком случае с периодом более 0,1 мм.

[1] G. Danilov; Y. Grebenshchikov; V. Odintsov; M. Churyukanova; S. Gudoshnikov. *Metals* **2023**, 13, 800. <https://doi.org/10.3390/met13040800>

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» НИТУ «МИСиС», грант СП-1

Влияние состава полимерной матрицы на структурные и деформационно-прочностные свойства композитов на основе СВМПЭ и ПЭВП

*Гусаров С.С., Кудинова О.И., Маклакова И.А., Жигач А.Н., Гулин А.А.,
Новокишова Л.А.*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) получены композиты на основе СВМПЭ и ПЭВП с содержанием 13 об. % наполнителя - корундовых микрочастиц Al_2O_3 сферической формы. С целью модификации деформационно-прочностных свойств композитов было предложено создание на поверхности частиц наполнителя полимерного покрытия из реакторной смеси СВМПЭ и ПЭВП.

Синтез полимера проводится непосредственно на активированной катализатором полимеризации поверхности частиц наполнителя. Получение композитов со смешанным полимерным покрытием проводили в две стадии. Первым в присутствии водорода синтезировали ПЭВП, на второй стадии на тех же активных центрах синтезировали СВМПЭ. В таком композите оба полимера были смешаны в покрытии частиц наполнителя на молекулярном уровне. Метод полимеризационного наполнения обеспечивает равномерное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице и высокие прочностные характеристики.

В смешанном из СВМПЭ и ПЭВП полимерном покрытии частиц наполнителя при повышении доли ПЭВП повышается степень кристалличности матрицы и увеличивается толщина ламелей.

Исследование деформационно-прочностных свойств при одноосном растяжении показало, что при введении ПЭВП в полимерную матрицу из СВМПЭ изменяется характер растяжения, на кривых появляется предел текучести, повышается модуль упругости, но при этом снижается предел прочности. Возможно варьирование предельных характеристик при изменении соотношения СВМПЭ и ПЭВП и содержания наполнителя.

Методами РСА и ДМА было исследовано изменение структуры композитов при одноосном растяжении. Во время деформации образцов также наблюдалось изменение в структурных параметрах полимерной матрицы - проходила аморфизация и фрагментация кристаллитов.

Полученные композиты прошли успешное испытание на СЛС принтере. По своим реологическим свойствам материалы пригодны для использования в области аддитивных технологий.

Таким образом, было показано, что создание смешанного двухкомпонентного полимерного покрытия из СВМПЭ и ПЭВП является оригинальным способом модификации композитов на основе СВМПЭ.

Доменная структура микрополосок PrDyFeCoB

Дворецкая Е.В., Моргунов Р.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Интерес к технологиям создания микромагнитов семейства RE-TM-B обусловлен производственными требованиями к миниатюрным устройствам, которые обладают высокой магнитной энергией, остаточным магнитным моментом и временной стабильностью [1]. В работе были исследованы магнитные свойства микрополосок PrDyFeCoB, полученных методом спиннингования. При изменении магнитного поля в диапазоне от -1 до 1 кОе относительная намагничённость $M/M_{1кОе}$, нормированная на ее значение в поле 1 кОе, измерялась с помощью микроскопа на основе продольного эффекта Керра. Петля магнитного гистерезиса, называемого частичным гистерезисом, представлена на рис. 1.

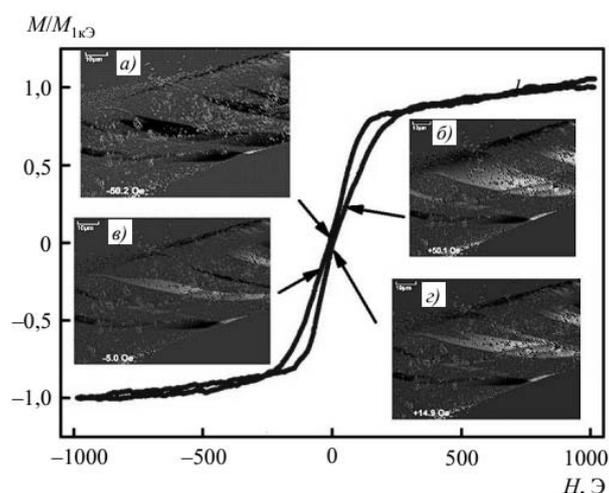


Рис. 1. Частичная петля магнитного гистерезиса микрополоски PrDyFeCoB. На врезках показаны оптические фотографии доменов в поляризованном свете микроскопа на основе эффекта Керра в магнитных полях +50 (а), -5 (б), -50 (в) и +15 (г) Ое.

Природа наблюдаемого перемагничивания связана с включениями а-Fe при комнатной температуре. Полосовые домены возникают при превышении константы анизотропии первого порядка над энергией анизотропии формы магнита: $K_1 > 2pM_s^2$. Наличие полосовых доменов означает, что в микрополосках PrDyFeCoB, полученных методом спиннингования, доля аморфной фазы невелика.

Работа выполнена при поддержке программы ФИЦ «Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН» 124013100858-3.

1. Wang N., Bowers B.J., Arnold D.P. Wax-bonded NdFeB micromagnets for microelectromechanical systems applications // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. P. 07E109.

Дегградация полимерных композитов биомедицинского назначения

Демина В.А.^{1,2}, Демидова А.С.³, Уварова У.А.³

1. ИСПИМ РАН, Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
3. РТУ МИРЭА, Москва

С постоянным развитием технологий и методов лечения возрастает интерес к полимерным биоразлагаемым материалам, способным распадаться на нетоксичные вещества за относительно короткий промежуток времени. Такие материалы находят применение при изготовлении сосудистых имплантатов, кардиостимуляторов, каркасов для регенерации костной и хрящевой ткани и т.д. Особое внимание уделяется физико-механическим характеристикам материалов. Комбинирование полимерных материалов с различными компонентами позволяет улучшить их механические свойства и придать биоактивность изготавливаемым композитам. Однако остается открытым вопрос влияния вида наполнителя и его концентрации на скорости дегградации материалов.

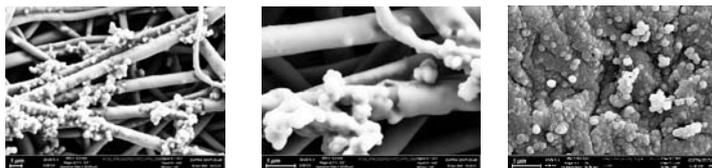
В данной работе были исследованы физико-механические характеристики и особенности дегградации композитов на основе полилактида и различных наполнителей, таких как гидроксипатит, трикальций фосфат и хитин. Показано влияние типа и концентрации наполнителя на механические свойства материалов, а также как меняются эти свойства при испытаниях в условиях близких к физиологическим. Процесс дегградации изделий из поли(L-лактида) в условиях *in vitro* изучали по методике, описанной в ГОСТ Р ИСО 13781-2011. Снижение молекулярной массы происходило плавно у всех образцов, введение наполнителя ускоряет процесс дегградации, наиболее ярко эффект выражен при добавлении хитина, что связано с большей гидрофильностью.

Электрические свойства пленок и нетканых матов органо-органических гибридных композитов на основе сополи(уретан- имидов) и легированного полипиррола

Диденко А.Л., Шишов М.А., Сапурина И.Ю., Кудрявцев В.В.
ИВС РАН, Санкт-Петербург

С целью придания электропроводящих свойств сополи(уретан-имидам), проявляющим свойства эластомеров повышенной теплостойкости и прочности, проведена модификация пленок, а также матов (приготавливаемых по технологии электроосаждения) этих сополимеров с использованием проводящего полимера – полипиррола, широко применяющегося в электронике, оптике, биологии и медицине.

Исходные сополи(уретан-имиды) и приготовленные композитные материалы (пленки и маты) исследовались методами АСМ, СЭМ, ДМА и ДСК, определены их деформационно-прочностные свойства. Ниже представлены микрофотографии СЭМ матов (первый и второй снимок слева) и пленки сополи(уретан-имиды) (третий снимок слева) с нанесённым на нее слоем полипиррола.



На фотографиях отчетливо прослеживается формирование полипиррольной фазы на поверхности сополи(уретан-имидных) микро- волокон в случае полимерных матов и поверхностных структур в случае пленок.

Для оценки перспективы использования гибридных сополи(уретан-имидных) материалов, допированных легированным полипирролом, в качестве работоспособных электропроводящих матриц, определены характеристики электропроводящих и электрохимических свойств этих материалов. Вольт-амперные характеристики композитов сняты в сухой и влажной среде. Исследована электрическая стабильность и прочность композитов. Удельная объемная электропроводность исследованных образцов достигает значений 0,01 См/см.

Показано, что синтезированные образцы по критерию механических и электрических свойств удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гибким полимерным электродам. При этом параметры вольт-амперных характеристик исследованных образцов отвечают критериям требований, предъявляемым к полимерным материалам для носимых электропроводящих материалов, что важно для изделий медицинского назначения.

Работа выполнена в рамках государственного задания (рег. №124013000726-6 «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий»).

[1] Zavrzhnykh, N.A., Sapurina, I.Y., Shishov, M.A., Orlov, V.P., Yudin, V.E.//Polymer Science – Series, 2023, 65(3), P.P. 264–273.

Получение и исследование термостойких волокон, полученных из расплава термопластичных кристаллизуемых полиимидов

Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Юдин В.Е.
ИВС РАН, Санкт-Петербург

Ароматические полиимиды (ПИ) известны своей выдающейся термостойкостью, превосходными механическими и электрическими свойствами и химической стойкостью. Такие свойства делают их привлекательными для использования в высокотехнологических областях промышленности (аэрокосмическая, машиностроение, химическое машиностроение, электроника, и т. д.). ПИ нашли применение для изготовления различного рода материалов: пленок, покрытий, связующих для композиционных материалов. Ряд полимеров данного класса обладает способностью образовывать волокна с хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами. На сегодняшний день основной метод получения ПИ волокон заключается в формовании через раствор в высококипящих растворителях, что приводит к значительным сложностям их производства технологического и экологического характера. В связи с этим разработка перерабатываемых из расплава термопластичных ПИ волокон представляет особый интерес. Наиболее интересным для формирования волокна из расплава является использование кристаллизуемых термопластичных полиимидов. Таким образом целью данной работы являлось получение и исследование термостойких волокон, сформованных из расплава термопластичных кристаллизуемых полиимидов различного строения.

В работе были синтезированы ряд частично-кристаллических полиимидов различного химического строения на основе диангидридов: 3,3',4,4'-дифенилового эфира тетракарбоновой кислоты (Р), 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксид (ДФО) и диамины: 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) и 4,4'-бис-(4''-аминофенокси) дифенил (ОДФО).

Для формирования волокон использовался двухшнековый микроэкструдер фирмы DSM Xplore (Нидерланды) со специальной установкой для получения волокон или пленок. Экструзия волокна проводили при температурах 360°C -400°C (в зависимости от структуры полимера).

Исследовались термические, теплофизические и структурные свойства полиимидных волокон. Кроме того, были изучены механические свойства полиимидных волокон как в аморфном, так и закристаллизованном состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания (рег. №124013000726-6 «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий»)

Столкновительно-индуцированные реакции между интермедиатами Криге и парниковыми газами в верхней атмосфере Земли

Дьяков Ю.А.^{1,2}, Ванг П.К.², Ольхов О.А.¹, Голубков М.Г.¹

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

2. Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

Карбонилоксиды, известные также как интермедиаты Криге, образуются в Земной атмосфере при взаимодействии озона с ненасыщенными углеводородами, которые в большом количестве попадают в воздух в виде частиц сажи и других антропогенных загрязнителей. Из-за высокой химической активности данные соединения легко вступают в реакции со многими компонентами атмосферы. Взаимодействие данных соединений с водой, которая по сути является основным парниковым газом, влияющим на терморегулирование земной атмосферы, было широко исследовано во многих работах ранее. Реакциям же карбонилоксидов с другими парниковыми газами, также присутствующими в воздухе в значимых количествах, внимание практически не уделялось. В данной работе рассмотрены столкновительно-индуцированные реакции простейших интермедиатов Криге CH_2OO , CH_3CHOO и $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ с углекислым газом (CO_2) и метаном (CH_4). Было установлено, что такие реакции могут протекать по двум различным механизмам. Первый из них – это одностадийный процесс обмена функциональными группами, приводящий в случае метана к образованию метанола, а в случае углекислого газа – к образованию молекулы CO_3 , которая потом распадается на фрагменты O_2 и CO . Вторым механизмом предполагается формирование термодинамически стабильного промежуточного комплекса. Ввиду относительно высокого входного барьера, а также большой глубины минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующей данному промежуточному комплексу, этот комплекс с большой вероятностью имеет достаточно внутренней энергии для вторичного распада, давая радикалы OH и CH_3 , а также формальдегид, ацетальдегид, ацетон и другие вторичные фрагменты. Данные вещества могут оказывать серьезное влияние на физико-химические свойства атмосферы, особенно верхней атмосферы Земли, где присутствие таких химически активных фрагментов может вызвать каскад вторичных реакций, способствуя, в частности, формированию высотных стратосферных (перламутровых) и мезосферных (серебристых) облаков.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060–4) и при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Тайваня (грант MOST 112-2111-M-001-006)

Создание ультразвуковых микропузырьков альбумин/поли(винилпирролидон-акриловая кислота) путем модификации структуры сополимера

Естифеева Т.М., Бармин Р.А., Горин Д.А., Рудаковская П.Г.
 Центр фотоники и инженерии, Сколковский институт науки и технологий,
 Москва

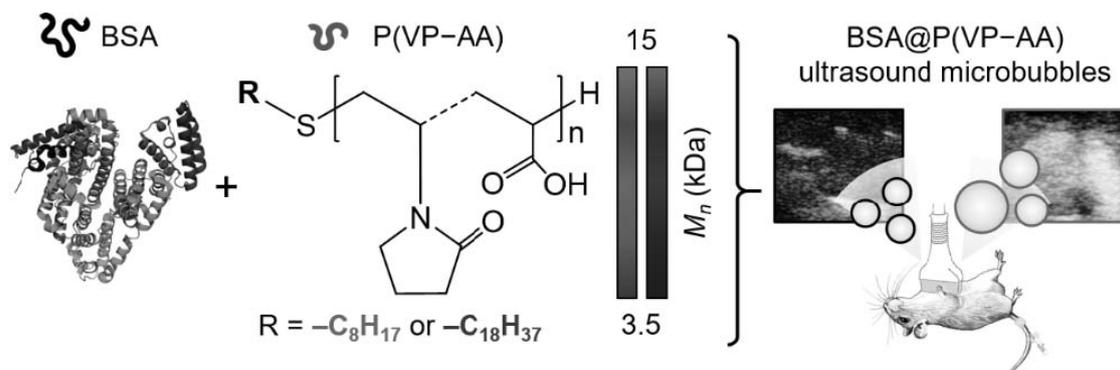


Рисунок 1. Схема образования комплексов на основе альбумина (БСА) и сополимеров N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты с различной массой. *in vivo* ультразвуковой визуализации сердца с использованием как простых микропузырьков альбумина, так и модифицированных комплексами.

В исследовании рассмотрена возможность улучшения свойств белковых микропузырьков путем модификации их оболочки с использованием белково-полимерных комплексов, содержащих сополимер N-винил-2-пирролидона и акриловой кислоты с двумя типами концевых групп $-C_8H_{17}$ и $-C_{18}H_{37}$. Проведены эксперименты по синтезу и исследованию библиотеки из 60 вариаций таких комплексов и микропузырьками на их основе с различными характеристиками. Результаты показали значительное улучшение характеристик микропузырьков с сополимерами с конечными группами $-C_8H_{17}$, включая увеличение их концентрации, акустического отклика и времени жизни ультразвукового сигнала. Высокий акустический отклик сохранялся и во время *in vivo* ультразвуковой визуализации сердца. Эти результаты подтвердили потенциал оптимальной структуры сополимера для улучшения свойств микропузырьков.

Факторы, влияющие на формирование структуры CdS в пленках полимерных нанокомпозитов поли-*n*-ксилилен –сульфид кадмия

Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Пирязев А.А.², Завьялов С.А.³

1. ИБХФ РАН, Москва

2. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Московская обл.

3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Использование наноструктурирования при создании новых материалов с заданными свойствами является одним из перспективных современных подходов. В связи с этим интерес представляют пленочные полимерные нанокомпозиты на основе поли-*n*-ксилилена (ППК), содержащие полупроводниковые наночастицы сульфида кадмия (CdS). Исследуемые пленки ППК–CdS толщиной ~ 0.2, 0.5, 1 и 1.5 мкм с содержанием наполнителя от 5 до 90 об.% CdS получены в вакууме методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод). При последующем контакте с воздухом может происходить их окисление, что влияет на образование конечной структуры и свойства пленок ППК-CdS.

В работе методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии исследованы пленки ППК-CdS с целью проведения сравнительного анализа их структуры, выявления в них продуктов окисления после контакта пленок с воздухом и возможных факторов, влияющих на формирование структуры сульфида кадмия в пленках ППК-CdS.

Результаты рентгенодифракционных исследований показали, что в пленках ППК-CdS разной толщины с ростом содержания наполнителя происходят изменения размеров частиц CdS, приводящие к формированию различных структур CdS - ориентированных кристаллических структур вюрцита в пленках толщиной ~0.2 мкм и СПУ-структуры в пленках толщиной ~1.5 мкм, а также неориентированных рентгеноаморфных частиц в пленках толщиной ~0.5 и ~1 мкм. Отметим, что на дифрактограммах пленок ППК-CdS, в которых обнаружены кристаллические структуры CdS, отсутствовал пик ППК. ИК-исследования подтвердили присутствие (ОН)-групп в пленках толщиной ~ 0.5 и 1 мкм. и их отсутствие в пленках толщиной ~ 0.2 и 1.5 мкм.

Результаты работы показали, что структура наночастиц CdS в нанокомпозитных пленках ППК-CdS, полученных полимеризацией при осаждении из газовой фазы (ГПП-метод), зависит от химического окружения наночастиц, структуры полимерной матрицы, толщины пленок и содержания наполнителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304

Исследование электрофизических и структурных свойств тонкопленочных нанокомпозитов поли-*n*-ксилилен –сульфид кадмия

Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Пирязев А.А.², Завьялов С.А.³

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Московская обл.
3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

В современных исследованиях по созданию новых материалов с заданными свойствами значительное внимание уделяется тонкопленочным композиционным материалам с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в полимерных матрицах. Возможность изменения ширины запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц делает такие материалы перспективными для использования в различных отраслях. Добавление полупроводниковых наночастиц в матрицу приводит к изменениям структуры полимерной матрицы и наночастиц, и как следствие, к изменениям свойств нанокомпозитов.

Исследуемые пленки ППК-CdS толщиной ~ 0.2 мкм с содержанием наполнителя CdS ($C \sim 0-100$ об. %). были синтезированы в вакууме методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод). В зависимости от содержания наполнителя проведены исследования фотоэлектрических (темновая проводимость и фотопроводимость), спектральных (оптические и ИК-спектры поглощения) и структурных свойств пленок ППК-CdS.

Показано, что в пленках ППК-CdS с ростом содержания наполнителя наблюдаются немонотонные сдвиги спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при $C_0 \sim 11$ об.% CdS, увеличение проводимости (темновой и фото) примерно на два порядка по сравнению с пленкой чистого CdS в узком диапазоне концентраций $C \sim 10.5 - 11$ об.% CdS с максимальными значениями проводимостей при $C_0 \sim 11$ об.%. Методом ИК-спектроскопии при содержании наполнителя < 10.5 об.% CdS в пленках обнаружено появление дополнительных полос, обусловленных появлением сульфо- (SO_4) и карбоксилатных (COO) групп. Структурные исследования выявили изменения структуры CdS – от неориентированной рентгеноаморфной при $C < 10.5$ об.%, до ориентированной кристаллической структуры вюрцита при $C \geq 10.5$ об.%, а также структуры ППК - от неориентированной рентгеноаморфной до полного исчезновения на дифрактограммах пика ППК.

Полученные результаты свидетельствуют о корреляции структурных изменений с фотоэлектрическими и спектральными свойствами нанокомпозитов ППК-CdS толщиной ~ 0.2 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304

Универсальный метод получения высокопористых полимерных микрочастиц для различных современных применений

Загоскин Ю.Д.¹, Кузнецов Н.М.¹, Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

XXI столетие по праву считается веком полимеров, и сегодняшний день невозможно представить без различного рода полимерных материалов и изделий. Получение пористых полимерных микрочастиц является одной из важных практически значимых задач. Такие частицы могут быть использованы в качестве клеточного каркаса в регенеративной медицине и при пероральной/легочной доставке лекарств, а также в качестве функционального наполнителя стимул-чувствительных материалов [1,2].

В работе представлен универсальный подход получения высокопористых полимерных микрочастиц, а также способ формования композиционных частиц из растворов хитозана и его дисперсий с наночастицами серебра, полилактида, полиэтиленгликоля, суспензий наночастиц целлюлозы и растворов ее производных, полианилина, PEDOT:PSS и др. Технология формования частиц заключается в сублимационной сушке замороженных капель полимерного аэрозоля. Типично аэрозоль получали методом пневматического распыления при давлении 3 Бар, скорость подачи полимерного раствора подбирали индивидуально в зависимости от вязкости раствора.

Пористая структура полученных микрочастиц со взаимопроникающими порами была подтверждена методом растровой электронной микроскопии. Средний размер частиц может варьировать в зависимости от природы полимера и состава исходного раствора в диапазоне 30 – 150 мкм. Для прогнозирования механических свойств композиционных полимерных материалов с таким высокопористым наполнителем необходимо иметь представление о поведении индивидуальных частиц. Поэтому на ряде частиц более крупного размера (1 – 3 мм) были проведены механические испытания и численно решена задача обратного проектирования с применением метода конечных элементов. Показана перспективность предложенного подхода для решения нелинейных задач прогнозирования механического отклика пористых частиц и моделирования механики более сложных систем.

Список литературы:

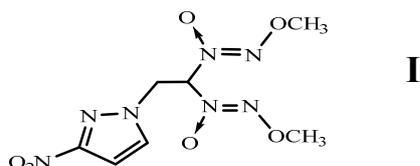
1. Vasilyev A.V. et al. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. V. 10. №4. P. 13–27.
2. Kuznetsov N.M. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2021. V. 256. P. 117530.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10081.

Исследование термического разложения 1-(2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил)-3-нитропиразола методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

Захаров В.В., Зюзин И.Н., Ларикова Т.Н., Чуканов Н.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40–350°C/мин, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, изучено термическое разложение энергоемкого соединения (I) при скоростях нагрева от 1.0 до 10°C/мин массе навесок 1.5 - 2.1 мг и прудувке аргоном со скоростью 40 мл/мин.



На рис. 1 представлены ДСК и ТГ кривые термического разложения I при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости ионных токов продуктов разложения I от температуры, а также ДСК и ТГ кривые, зарегистрированные при нагреве образца I со скоростью 5.0°C /мин. Теплоты плавления и разложения I найдены равными 26.1±1.9 кДж/моль, 332.6±43.2 кДж/моль.

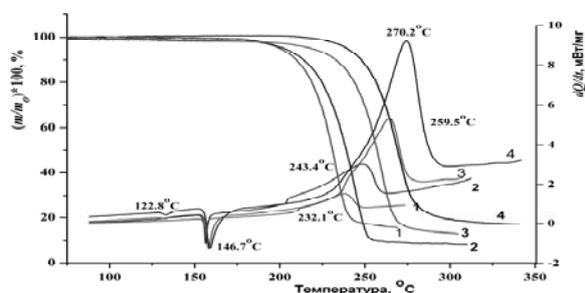


Рис. 1 ДСК и ТГ кривые термического разложения I при скоростях нагрева образцов: 1(1), 2(2), 5(3), и 10 (4).

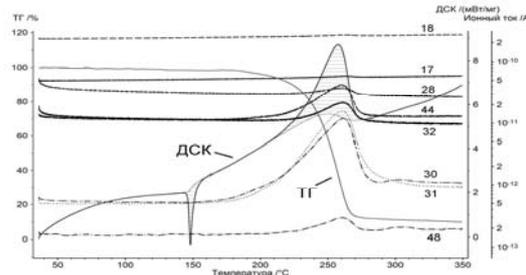


Рис. 2. Зависимости ионных токов газообразных продуктов термолиза I с $m/e = 17, 18, 28, 30, 31, 32, 44, 48$ от температуры

Для определения кинетических параметров термического разложения I было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения I равны, соответственно, 127.2 ± 2.5 кДж/моль и $10^{(9.3 \pm 1.1)} \text{ c}^{-1}$ ($r = 0.9993$). Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения I (рис. 2) показал, что основными продуктами являются N_2O , H_2O , NO_2 , NO , N_2 и CH_3OH . Предложен механизм разложения.

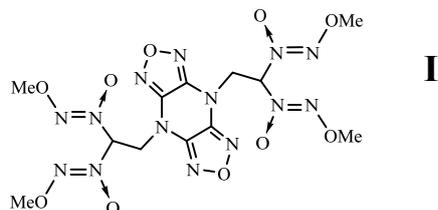
[1]. Kissinger H. E. Anal. Chem. 29 (11), 1702–1706, 1957.

Работа выполнена по темам Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, № гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9 и 124020100045-5.

Изучение термического разложения 4,8-бис[2,2-ди(метокси-*NNO*-азокси)этил]-4*H*,8*H*-бисфуразано[3,4-*B*;3',4'-*E*]пиперазина методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

Захаров В. В., Зюзин И. Н., Ларикова Т. Н., Чуканов Н. В.
 ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40–350°C/мин, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, изучено термическое разложение энергоемкого соединения (**I**) при скоростях нагрева от 1.0 до 10°C/мин, массе навесок 1.4 – 2.4 мг и продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин.



На рис. 1 представлены ТГ кривые и их производные при термическом разложении **I** при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости ионных токов продуктов разложения от температуры и ДСК кривая, регистрируемые при нагреве образца **I** со скоростью 5.0°C /мин. Теплота разложения **I** найдена равной 420.6 ± 30.3 кДж/моль.

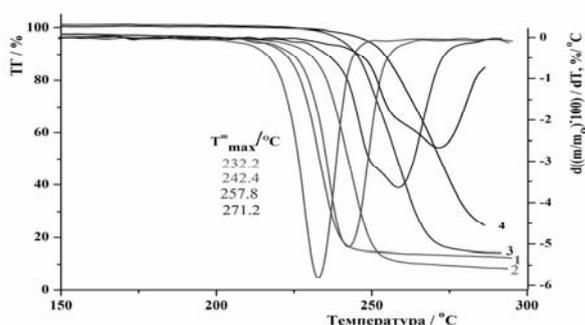


Рис. 1. ТГ кривые термического разложения **I** и их производные при скоростях нагрева образцов (°C/мин): 1(1), 2(2), 5(3), и 10 (4).

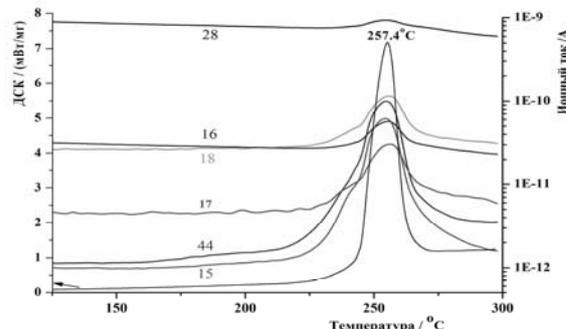


Рис. 2. Зависимости ионных токов газообразных продуктов термолиза **I** с $m/e = 15, 16, 17, 18, 28, 44$ от температуры.

Для определения кинетических параметров термического разложения **I** было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I** равны, соответственно, 126.4 ± 3.3 кДж/моль и $10^{(7.8 \pm 0.6)} \text{ c}^{-1}$ ($r = 0.9993$). Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения **I** (рис. 2) показал, что основными газообразными продуктами являются N_2O , H_2O , и N_2 . Предложен возможный механизм разложения.

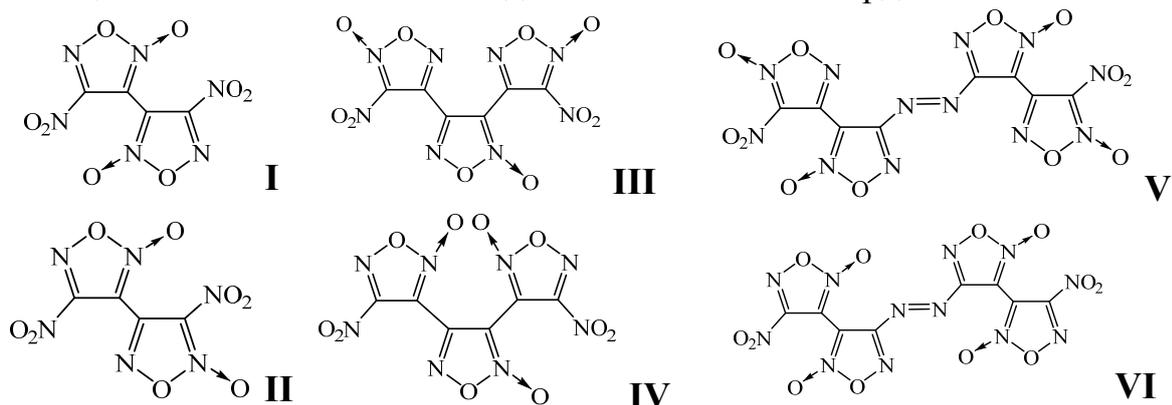
[1]. Kissinger H. E. Anal. Chem. 29 (11), 1702–1706, 1957.

Работа выполнена по темам Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, № гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9 и 124020100045-5.

Некоторые бис- и трис-нитрофуроксаны как наполнители смесевых твердых топлив, влияние фуроксановой изомерии на энергетические характеристики

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
 ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Изучены энергетические возможности трех пар изомеров бис- и трис-нитрофуроксанов (I и II, III и IV, V и VI; соединения синтезированы в последнее десятилетие, энтальпии образования расчетные) в качестве потенциальных компонентов модельных смесевых твердых топлив.



Показано, что все рассмотренные соединения I-VI могут быть использованы в качестве потенциальных компонентов смесевых твердых топлив. Наиболее эффективно использование смеси активного и углеводородного связующего (АС+УС) при объемной доле 18% (см. рисунок, для сравнения приведен самый мощный нитрофуроксан VII [1]).

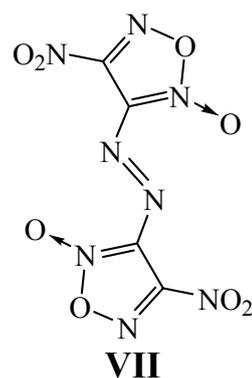
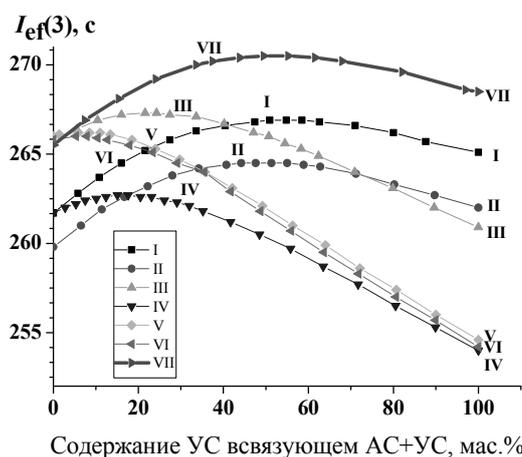


Рис. Зависимость $I_{ef}(3)$ от доли УС в связующем

Среди составов на базе I-VI максимальную величину $I_{ef}(3)$ (267.3 с) имеет состав 87.45% III + 9.5% АС + 3.05% УС. Изомерия в парах изомеров влияет по-разному, наиболее сильно – в паре трифуроксанов III и IV.

Работа выполнена в рамках госзадания, № рег. 124020100045-5.

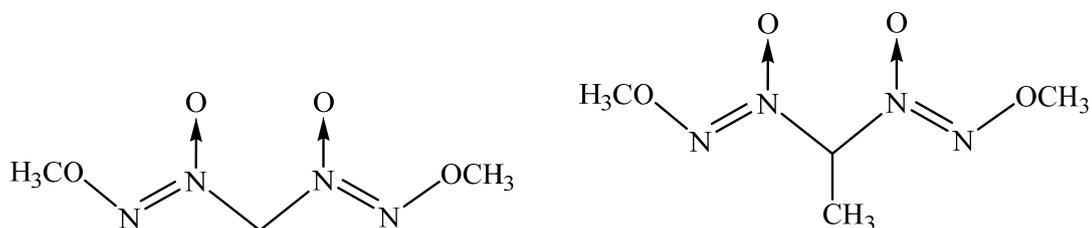
[1] Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. Хим. физика, 2021, т. 40, с. 18.

Квантово-химическое изучение механизмов термического разложения бис(метокси-*NNO*-азокси)метана и 1,1-бис(метокси-*NNO*-азокси)этана

Зюзин И.Н.¹, Крисюк Б.Э.^{1,2}, Сырко Т.М.^{2,3}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва
3. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Методами квантовой химии (GAUSSIAN 09, уровень расчета CCSD/aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ и выше) исследован механизм первичной стадии термолитического разложения двух геминальных бис(метокси-*NNO*-азокси)алканов **1** и **2**. Ранее нами были изучены механизмы термолитического разложения моно(метокси-*NNO*-азокси)алканов [1, 2].



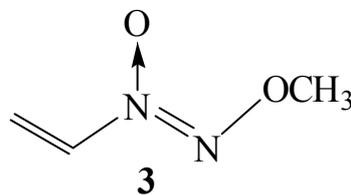
бис(метокси-*NNO*-азокси)метан (**1**) 1,1-бис(метокси-*NNO*-азокси)этан (**2**)

Показано, что разложение соединения **1** (в молекуле нет β -H атомов) происходит по двум равноценным направлениям ($E_a = 192$ - 194 кДж/моль):

1. Гомолитический разрыв связи N-OCH₃ с образованием радикалов.
2. Перенос группы CH₃ с атома O группы OCH₃ на N-оксидный атом O через пятичленное циклическое переходное состояние с образованием N-нитрозогидроксиламина и его быстрым распадом.

При повышении уровня расчета разрыв связи N-OCH₃ становится более выгодным.

Разложение соединения **2** происходит за счет переноса одного из трех β -H атомов на N-оксидный атом O через пятичленное циклическое переходное состояние с образованием непредельного метокси-*NNO*-азоксиэтена (**3**). Изменение механизма в случае **2** приводит к существенному снижению энергии активации ($E_a = 178$ кДж/моль) по сравнению с **1** (на ~ 15 кДж/моль). Для обоих соединений расчетные значения E_a хорошо согласуются с экспериментальными данными.



Работа выполнена в рамках государственного задания, № гос. регистрации 124020100045-5.

[1] В.Е. Крисюк, Т.М. Сырко, И.Н. Зюзин. J. Phys. Org. Chem. 2022, v. 35, 4407. <https://doi.org/10.1002/poc.4407>

[2] В.Е. Крисюк, Т.М. Сырко, И.Н. Зюзин. FirePhysChem. 2023, v. 3, 142. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.11.001>

Структурные особенности трехмерных опалоподобных структур по данным ИК-спектроскопии

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Для выяснения кристаллохимических особенностей структуры рентгеноаморфных кремнезёмов разного упорядочения (природных опалов, силикагелей, аэрогелей, трехмерных опаловых матриц (ОМ) и 3D композитов на основе ОМ и кремнезольей) были изучены ИК спектры с целью выяснения особенностей строения ОН-группировок (или воды) и Si-O колебаний остова кремнезёма. Существует мнение, что аморфный кремнезём похож на кристаллические модификации SiO₂ по плотности упаковки атомов, где основным структурным элементом кристаллов является тетраэдр SiO₄. Обычно в ИК спектрах любой молекулы или атомной группировки проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора для этой группировки и определяются симметрией молекулы (атомной группировки, кристалла). Однако степень полимеризации (конденсации) полиэдров оказывает существенное влияние на положение полос в ИК спектрах.

В ИК-спектрах силикатов разного происхождения (силикагелей, пористых стекол, ряда алюмосиликатов и др.) всегда присутствуют полосы поглощения в диапазоне 3800-3000 см⁻¹, максимумы которых чаще размыты и обусловлены физически адсорбированной и химически связанной водой, из чего делается вывод, что отсутствие дискретных полос подтверждает аморфность водных силикатов, к которым относятся и опалоподобные структуры. Однако в спектрах трехмерных упорядоченных ОМ и композитов на основе ОМ и силикагелей в области О-Н колебаний были обнаружены острые пики поглощения при 3750 см⁻¹, интенсивность которых даже после отжига при 800°C увеличивалась, из чего можно предположить, что рентгеноаморфные образцы упорядоченных трехмерных ОМ и композитов имеют структуру с ближним порядком расположения атомных групп О-Н в кремнезёме, из которого состоят глобулы кремнезёма трехмерной упорядоченной решетки ОМ.

Спектры исследованных силикагелей и ОМ в области колебаний остова кремнезёма характеризуется сильными полосами 1200, 800 и ~455 см⁻¹. Общий вид спектров исследованных кремнезёмов указывает на наличие структуры с конденсированными SiO₄ тетраэдрами. Характерной особенностью тетраэдрических групп является их способность соединяться друг с другом вершинами через общий атом кислорода с образованием связи Si-O-Si. Благодаря этому создаются разнообразные по характеру сочетания [SiO₄] тетраэдрических групп, образующих различные по строению кремнекислородные мотивы. В отличие от силикагелей для всех упорядоченных ОМ и композитов на фоне широких полос поглощения при 1200-1000 см⁻¹, которые обычно относят к ν_{as} колебаниям связи Si-O тетраэдров SiO₄, проявляется дискретная полоса при ~1110 см⁻¹, которую

относят к ν_{as} атомов кремния и кислорода в мостиковых связях Si-O-Si в конденсированных тетраэдрах SiO₄ соединенных вершинами. Наличие такой полосы свойственно каркасным силикатам. Полоса в области 800 см⁻¹ принадлежат ν_s колебаниям связи Si-O, она характерна и для силикагелей и для упорядоченных ОМ и композитов, однако для аэрогелей она становится более дискретной и интенсивность ее значительно больше, вероятно из-за обработки силикагеля в сверхкритических условиях спиртом. Полоса 455 см⁻¹ характеризует деформационные (δ) колебания SiO₄ тетраэдра. Поглощение в области 960-950 см⁻¹, характеризующее валентные колебания Si-(OH) трех типов гидроксилы, где гидроксил колеблется как единая масса, характерно и для ОМ и силикагелей. Полоса сглаживается при температурной обработке образцов при 800°C, но перегиб остается, подтверждая тем самым вхождение воды в структуру кремнезема.

Ранее дальний порядок рентгеноаморфных опалоподобных структур был подтвержден методами малоуглового рассеяния нейтронов и электронов [1,2]. Причем были выделены две области упорядочения с дальним порядком: ГЦК структуры из монодисперсных глобул ОМ размером 280 нм (и периодом элементарной ячейки порядка 400 нм) и ГЦК упаковки монодисперсных частиц кремнезема в глобулах размером ~6 нм.

1. Ивичева С.Н., Амарантов С.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Структурные параметры упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Опаловая матрица часть I.//Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 7–8. С.10-17.
2. Ивичева С.Н., Амарантов С.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Структурные параметры упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Моделирование структурных и дисперсных характеристик нанокompозитов по данным МУРН и МУРР. Часть II.//Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 11-12. С.12-22.

Трехмерные опалоподобные нанокompозиты на основе аморфного кремнезема

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Золь-гель метод в зависимости от условий процесса (исходных реактивов, концентрации, размера частиц, T реакции, pH среды и др.) позволяет получить самые разнообразные по свойствам материалы на основе коллоидного кремнезема. Это могут быть макро- и мезопористые силикагели – носители катализаторов, защитные пленки и мембраны, высокодисперсные порошки и пористые стекла, а так же упорядоченные планарные и трехмерные опалоподобные структуры.

Опаловую матрицу (ОМ), представляющую собой регулярную структуру из сферических монодисперсных частиц кремнезёма, получали гидролитической поликонденсацией в спирто-аммиачной среде с последующим осаждением монодисперсных глобул и многоступенчатой термической обработкой при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$. Для заполнения порового пространства ОМ использовались кислые золи кремнезема. При получении упорядоченных композитов применялись разные режимы старения и полимеризации кремнезелей в пустотах ОМ и разные режимы термообработки ксерогелей, включая сверхкритическую сушку. При выяснении кристаллохимических особенностей структуры методом ИК спектроскопии были обнаружены острые пики поглощения при 3750 см^{-1} , отвечающие за структурную воду.

Синтезированная опаловая матрица рентгеноаморфна, до температур $\sim 1200^\circ\text{C}$, после отжига при которой, на рентгенограммах на фоне «галло» со смещением центра тяжести в сторону кристобалита появляются рефлекссы кварца, что подтверждает близость аморфного кремнезема и кристаллических модификаций SiO_2 . По данным ТГ и МС анализов потеря массы синтезированной ОМ, составляет $\sim 9\%$, и связана, в основном, с удалением физически адсорбированной воды, продуктов гидролиза тетраэтоксисилана и химически связанной воды – при 350 и $\sim 600^\circ\text{C}$. Однако заметен экзотермический эффект и при 1150°C , обусловленный удалением H_2O^+ , очевидно, за счет схлопывания микропор или разрушения каких-то структурных каналов, содержащих хемосорбированные или поверхностные ОН–группы в пространственных полиэдрах из тетраэдров SiO_4 глобул SiO_2 , слагающих ОМ. Предположение о существовании связанной воды в форме гидроксила на поверхности силикагелей высказывалось и ранее. Однако в упорядоченных трехмерных ОМ и рентгеноаморфных композитах на ее основе и силикагелей группы гидроксила на поверхности могут отличаться ввиду разных условий формирования: в щелочных условиях – глобул кремнезема и кислых условиях – силикагелей.

Морфология и адсорбционные свойства нанесенных наночастиц палладия

Игнатьева П.К., Гатин А.К.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В силу своих уникальных физико-химических свойств наночастицы палладия широко применяются в реакциях органической химии, таких как дегидрирование, образование углерод–углеродных связей; имеют место в нефтяной промышленности [1,2]. Существует множество работ, показывающих явную зависимость активности нанесенных частиц от их размера [3]. Фактор размера играет ключевую роль в удельной проводимости, электропроводности и адсорбционных свойствах отдельных частиц, что связано с различной электронной структурой и взаимодействием с подложкой при варьировании этого параметра.

Не менее важную роль, в сравнении с металлическими наночастицами, играют окисленные наночастицы палладия. Они используются в гетерогенном катализе в качестве катализаторов реакций [4] и во многих других областях.

В настоящей работе были синтезированы наночастицы палладия методом пропитки, установлены локальные особенности протекания реакции окисления и восстановления нанесенных наночастиц палладия.

Морфология и электронное строение нанесенных наночастиц определялись методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС). С помощью перечисленных методик были исследованы начальные стадии окисления палладиевых наночастиц. Экспозиция в O_2 при малых экспозициях (300 Л) при температуре 500 К привела к появлению на периферии отдельных наночастиц области пониженной проводимости, что говорит об образовании тонкого слоя оксида в этой области наночастиц. Увеличение экспозиции в O_2 до 2000 Л при температуре 500 К приводит к тому, что наночастицы полностью покрываются слоем оксида.

Установлено, что начиная с экспозиции 800 Л в H_2 окисленных наночастиц палладия происходит частичное восстановление наночастиц, однако пространственную локализацию восстановления установить не удалось. Полное восстановление окисленных наночастиц происходит при экспозиции 3000 Л в H_2 .

1. Favier I., Pla D., Gómez M. //Chemical reviews. – 2019. – Т. 120. – №. – С. 1146-1183.
2. Heck R.F., Nolley Jr J.P. //The Journal of organic chemistry. – 1972. – Т. 37. – №. 14. – С. 2320-2322.
3. Kareem S., Mawllod S. //International Journal of Thermodynamics. – 2020. – Т. 23. – №. 4. – С. 245-250.
4. Ertl G. et al. (ed.). Handbook of heterogeneous catalysis. – Weinheim : VCH, 1997. – Т. 2. – С. 427-440.

Получение покрытий полипорфина кобальта с различной степенью сшивки макроцепей электрохимическим методом

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
2. ИФХЭ РАН, г. Москва

Электроактивные покрытия, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MN_4 . Недавно были получены гомополимеры незамещенного порфирина – порфина магния MgP с оригинальными свойствами [1]. Замена центрального иона в полипорфиновых пленках открывает перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MN_4 ($M = Fe, Co$).

В настоящей работе предложен способ введения ионов металлов в сформированную безметаллическую полипорфиновую пленку, заключающийся в электрохимической поляризации электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта). В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния $pMgP-I$, которые подвергались деметаллированию, а затем металлированию. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов [2]. В данной работе был также исследован процесс окислительной трансформации пленок полипорфина кобальта, приводящий к получению материалов с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов изучены процессы зарядового и массового обмена, протекающие в процессе электроокисления полипорфина кобальта.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

Литература

1. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers C.H., Bezverkhy I., Heintz O. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (22), 6703.
2. Istakova O.I., Konev D.V., Zyubin A.S., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20, 3189.

Определение характеристик электрополимеризации и ее продуктов путем использования комбинации методов спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. ИФХЭ РАН, г. Москва

Электроактивные полимерные материалы и модифицирующие покрытия на их основе являются объектом изучения многих научных групп ввиду их востребованности в сенсорике, электрокатализе, при создании химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей, OLED и других устройств. На фоне стремительно растущего числа электроактивных материалов и композитов на их основе растет и число методов, применяемых для исследования их характеристик. Одним из таких методов является метод электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (EQCM). Данный метод применялся для исследования процессов образования и заряжения-разряда модифицирующих электродных покрытий на основе проводящих полимеров.

В настоящей работе предлагается подход к определению как параметров процесса электрополимеризации, так и характеристик его продукта – пленки сопряженного полимера – посредством комбинирования данных, которые можно получить *in situ* методами EQCM и спектроскопии электрохимии в УФ-видимом диапазоне. А именно, для электроокисления соответствующего мономера речь идет об установлении таких параметров, как выход по току процесса образования сопряженного полимера на поверхности электрода, пропущенный заряд на одну окисленную молекулу мономера, суммарное число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, а также среднее число валентных связей на одну мономерную единицу в составе полимерной пленки, т.е. число связей между типичной мономерной единицей и ее соседями внутри полимерной цепи. Микрогравиметрией процесса разряжения полученной пленки полимера предлагается установить среднюю степень заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации [1,2].

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

Литература

1. Istakova O.I., Konev D.V., Goncharova O.A., Medvedeva T.O., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. // *Rus. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 3. P. 264–272.
2. Istakova O.I., Konev D.V., Goncharova O.A., Antipov A.E., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. № 11. P. 3191–3206.

Оптико-электронный комплекс дистанционного изучения процессов горения и взрыва

*Калинин А.П.¹, Родионов А.И.^{2,3}, Родионов И.Д.^{2,3}, Родионова И.П.^{2,3},
Рубцов Н.М.⁴, Трошин К.Я.², Шестаков Д.В.²*

1. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
2. ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва
3. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
4. ИСМАН им. А. Г. Мержанова РАН, г. Москва

Данная работа посвящена демонстрации возможностей оптоэлектронного комплекса для дистанционного изучения процессов горения и взрыва на основе использования 4D спектроскопии (координата x , время, длина волны, интенсивность спектральной линии), цветной скоростной киносъемки, регистрации давления и температуры. Показано, что комплекс позволяет одновременно изучать как газодинамические особенности процессов горения и взрыва, так и спектральные характеристики этих процессов. Использовались гиперспектрометры видимого и ближнего инфракрасного диапазонов ВИД-3 (400 -1000 нм) инфракрасного диапазона БИК (900 -1700 нм) и цветные скоростные камеры Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 60 ÷ 1200 1/с) и Phantom (частота кадров до 10000 1/с). Установлено, что такое многопараметрическое изучение процесса горения и воспламенения с использованием оптико-электронного комплекса обладает синергетическим эффектом. С использованием оптоэлектронного комплекса впервые установлены основные закономерности каталитического воспламенения смесей дейтерий – воздух над поверхностью металлического родия при давлениях 1-2 атм и температурах 20- 250⁰С.

Особенности адгезионного взаимодействия спор различных видов микроскопических грибов с полимерными материалами в неподвижной воздушной среде

Калинина И.Г., Семенов С.А., Иванов В.Б.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Проблема загрязнения окружающей среды пластиком остается актуальной. В природе полимерные материалы подвержены деструкции под действием повышенной температуры, влаги, ультрафиолета и микроорганизмов. Необходимой начальной стадией воздействия микроорганизмов является их адгезия к полимерным материалам. Часто единственным постоянным фактором, воздействующим на споры и способствующим удалению их с негоризонтальной поверхности, является сила тяжести. Поэтому ее тангенциальная составляющая к расположенной под углом поверхности может быть использована при оценке адгезии спор к полимерным материалам из воздушной среды. Цель работы – определение особенностей адгезионного взаимодействия оседающих в неподвижном воздухе спор плесневых грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium chrisogenum*, *Aspergillus terreus*) с расположенными под углом к направлению их оседания полимерными материалами (полиэтилен, целлофан, лакоткань). Установлено, что независимо от типа материала, угла его наклона и вида гриба все, достигшие полимерной поверхности споры, остаются на ней. Количество удерживающихся на материале спор характеризует микробиологический компонент воздушной среды - содержание в ней и удельный расход спор грибов, а также расположение образца относительно источника их распространения и механизм подвода к поверхности. Предложен алгоритм оценки этой характеристики.

Исследование устойчивости самоограниченных комплексов РНК к действию искусственных рибонуклеаз

Канарская М.А.^{1,2}, Ломзов А.А.^{1,2}

1. ИХБФМ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Одной из функций вторичной структуры нуклеиновых кислот является регуляция разнообразных молекулярно-биологических функций в клетке. Ранее в ИХБФМ СО РАН были детально исследованы самоограниченные комплексы, сформированные парой ДНК/РНК олигонуклеотидов, которые имеют два попарно-комплементарных участка, соединенных гибким линкером. Важной задачей является поиск подходов для изменения структуры комплексов НК. Одним из таких подходов является применение рибонуклеаз (РНКаза) – ферментов, расщепляющих цепи РНК. Сегодня разрабатываются различные искусственные рибонуклеазы с заданными физико-химическими свойствами.

Целью данной работы является исследование устойчивости самоограниченных ДНК/РНК комплексов, образованных парой олигонуклеотидов, к действию рибонуклеаз.

Объектом исследования являлись ДНК и РНК олигонуклеотиды, состоящие из десяти нуклеотидных звеньев, соединенных нуклеотидным линкером различной длины. В качестве рибонуклеаз были выбраны имидазол, искусственная РНКазы, содержащая несколько остатков имидазола, и РНКазы Н. Анализ скорости и эффективности расщепления РНК проведен методом гель-электрофореза.

Анализ результатов взаимодействия комплексов с имидазолом показал, что расщепление цепей РНК происходит с различной скоростью и эффективностью. Не обнаружена корреляция длины цепи РНК или типа комплекса ДНК/РНК и эффективности деградации. Также ожидалось увидеть селективность расщепления по одноцепочечному линкеру, однако показано, что деградация РНК происходит равномерно по всей длине цепи. Далее было исследовано взаимодействие самоограниченных комплексов с искусственной РНКазой, содержащей остатки имидазола. Эффективность расщепления такой РНКазой РНК в комплексе менее эффективна, чем одноцепочечной РНК. Нет селективности расщепления по линкеру. РНКазы Н расщепляет комплексы разной молекулярности с разной скоростью и расщепляет связи между нуклеотидами в дуплексе.

Работа выполнена при поддержке проектов в рамках государственного задания ИХБФМ СО РАН №121112900217-3 и проекта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2022-263.

Исследование влияния состава растворителя на формирование плавающих слоев и получение тонких пленок на основе ПАНИ

Каратышова Т.Я., Миронюк В.Н., Глуховской Е.Г.
Саратовский государственный университет, Саратов

Применение метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) к электроактивным соединениям имеет большой потенциал для создания молекулярных устройств. Одним из наиболее стабильных проводящих полимеров является полианилин (ПАНИ), который уже применяется в качестве материала для аккумуляторов. Однако до настоящего времени низкая растворимость полианилина в органических растворителях затрудняла получение пленок из полианилина ЛБ.

В настоящей работе исследовано влияние природы растворителей на полианилин. В качестве растворителей были взяты хлороформ, н-метилпирролидон (НМП), диметилсульфоксид (ДМСО), толуол, а также смеси НМП-толуол и ДМСО-толуол в соотношении 1:1 по объему. Выбранные растворители являются различными по химической природе: хлороформ и толуол являются неполярными растворителями, НМП и ДМСО – полярными апротонными. При этом, НМП с толуолом и ДМСО с толуолом хорошо смешиваются между собой.

На основе растворов ПАНИ с различными растворителями одной концентрации ($C=10^{-2}$ М) были исследованы тонкие пленки, сформированные с помощью технологии Ленгмюра. По своей природе ПАНИ не является амфифильным веществом, что затрудняет формирование ленгмюровских слоев. В этой связи к ПАНИ добавляли арахидоновую кислоту (АК) – типичного представителя из класса ПАВ. Приготовленные растворы ПАНИ в растворителях с арахидоновой кислотой в соотношениях ПАНИ:АК (9:1), (7:3), (1:1), (3:7) и (1:9) наносили на ванну Ленгмюра и методом Ленгмюра-Шеффера переносили на твердые подложки.

Полученные пленки изучали методом поглощательной спектроскопии, также исследовалась проводимость и фоточувствительность. Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. В результате исследования были определены оптимальные для формирования плавающих слоев ПАНИ растворители, соотношения компонентов смеси, а также условия переноса слоев на твердые подложки.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

Исследование молекулярных моделей производного порфирина и его димеров DFT методами

Миронюк В.Н.¹, Каратышова Т.Я.¹, Смирнова А.И.², Усольцева Н.В.², Глуховской Е.Г.¹

1. Саратовский государственный университет, Саратов.
2. Ивановский государственный университет, Иваново.

В основном, порфирины используются в качестве доноров электронов и как ожидается, протонированный порфирин приобретает способность принимать электроны, что открывает возможности к созданию донорно-акцепторных комплексов с эффективным переносом заряда. Помимо протолитических превращений молекулы порфиринов проявляют повышенную склонность к образованию агрегатов. Наиболее ценными нелинейно-оптическими свойствами обладают агрегаты J-типа. Коллективизация возбуждения в этих агрегатах приводит к эффективной передаче энергии возбуждения к различного рода акцепторам. Именно эти типы агрегатов играют важнейшую роль в хлорофильных комплексах.

Поэтому в работе было проведено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры единичных молекулы 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфина (P-OH), а также его димеров (H- и J-типа) с различным количеством протонов в макроцикле.

Квантово-химическое моделирование проводили в программном пакете Orca-4.2.1 с применением теории функционала плотности DFT функционала/базиса B3LYP/6-31G для единичных молекул P-OH. Для димеров P-OH использовался функционал B3LYP-D3, поскольку он учитывает гидрофобные взаимодействия заместителей.

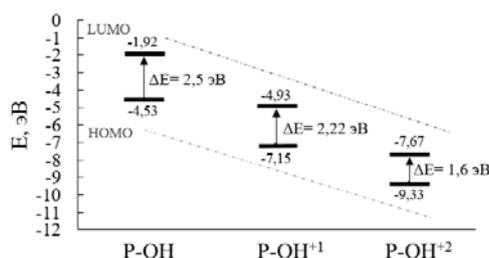


Рисунок 1. Энергия граничных орбиталей молекул P-OH с различной степенью протонирования

Расчеты показали, что при увеличении протонирования молекулы порфирина происходит снижение уровней энергии HOMO и LUMO, и одновременно с этим уменьшается зазор ΔE , что согласуется с результатами эксперимента - смещением положения Q-полос поглощения в длинноволновую область.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

Свойства ленгмюровских монослоев на основе углеродных нанотрубок в качестве проводящих слоев солнечных элементов

*Хассун О.А.^{1,2}, Салман О.Н.³, Аль-Алвани А.Ж.К.², Гавриков М.В.¹,
Миронюк В.Н.¹, Каратышова Т.Я.¹, Глуховской Е.Г.¹*

1. Саратовский государственный университет, Саратов
2. Аль-Куфа Технический институт / Аль-Фурат аль-Аусат
3. Технический университет, Ирак

Углеродные нанотрубки (УНТ) занимают важное место среди исследователей в области развития электроэнергетики, медицины и других областях применения благодаря своей высокой надежности и многообещающей проводимости, особенно в фотоэлектрических устройствах и других электрических приложениях. При разработке различных устройств важным вопросом является получение тонкого проводящего покрытия. Углеродные нанотрубки – один из материалов, который хорошо подходит для решения этой задачи.

Формирование моно- или многослойных структур, содержащих УНТ, позволяет создавать многоступенчатые солнечные элементы, которые обладают высокой чувствительностью к свету различной длины волны и обладают повышенной эффективностью.

В данной работе мы подтвердили возможность формирования противоиэлектрода с однородным тонкопленочным слоем, нанесенным по методу Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на стекло ФТО. Основным преимуществом данной технологии является доступность, простота и возможность создания композитной системы. Для формирования плавающих слоев растворы углеродных нанотрубок вносились на поверхность воды в количестве (V), равном 75, 150 и 300 мкл. Слои переносили горизонтальным методом Ленгмюра-Шеффера.

Дифрактометрический анализ полученных пленок подтверждает успешный перенос углеродных нанотрубок. Метод FESEM показал, что ультразвуковая обработка с использованием зондового гомогенизатора дала более высокую эффективность в получении однородного распределения нанотрубок в растворе по сравнению с использованием ультразвуковой ванны.

На основе вышеописанных свойств был изготовлен верхний электрод (counter electrode) солнечной батареи получаемой с наночастицами сенсibilизированными красителем. При использовании $V_{\text{УНТ}} = 300$ мкл верхний электрод имел близкую к линейной зависимость тока от напряжения. Проводимость полученной пленки пропорционально увеличивалась с увеличением количества переносимых слоев (толщины). Т.о. экспериментально апробирована методика формирования и переноса УНТ с целью использования в качестве электрода в солнечных элементах.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

Некоторые особенности спектров ИК и КР молекул ДМСО/ДМСО- d6, экстремально поляризованных ионами Ti^{4+} и H^+/D^+

Карелин А.И., Сангинов Е.А.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г.Черноголовка

Синтезированы новые комплексные кристаллические соединения титана $TiCl_4 \cdot 2DMSO$ и $TiCl_4 \cdot 2DMSO-d6$ - эталоны для интерпретации спектров ИК и КР жидких комплексных соединений $(DMSO)_2H^+ClO_4^-$, $(DMSO)_2D^+ClO_4^-$, $(DMSO-d6)_2H^+ClO_4^-$ и $(DMSO-d6)_2D^+ClO_4^-$. По данным ИКС и СКР, новые комплексы имеют октаэдрическое строение. Каждая из двух молекул ДМСО/ДМСО-d6 координируется ионом Ti^{4+} через атом О. Координация приводит к экстремальному удлинению связи SO, вследствие чего спектр координированной Ti^{4+} молекулы сближается со спектром молекулы, фиксированной ионом H^+/D^+ , но остается более простым, что позволяет указать причину нулевой интенсивности линии $\nu(SO)$ в СКР, а также расширения и дублетного расщепления контура полосы $\nu(SO)$ в ИКС.

Электрореологическое поведение суспензий частиц полианилина различной морфологии в силиконовом масле

Ковалева В.В.¹, Кузнецов Н.М.¹, Захаревич А.А.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт, Москва

2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

В последние годы «умные» или стимул-чувствительные материалы, способные к изменению физико-химических свойств при определенном внешнем воздействии, привлекают большой интерес исследователей. Электрореологические жидкости (ЭРЖ) являются ярким примером таких материалов за счет обратимого и контролируемого изменения реологического поведения с вязкого на упругое при приложении электрического поля. ЭРЖ обычно представляют собой суспензии поляризуемых частиц наполнителя в диэлектрической среде, чаще всего в силиконовом масле. Такие материалы имеют ряд потенциальных применений в демпферах и заслонках быстрого реагирования, робототехнике, тактильных сенсорах и др. Однако, широкое применение ЭРЖ ограничено из-за типично высокой концентрации наполнителя необходимой для заметного отклика жидкости на электрическое поле и низкой седиментационной устойчивости. Таким образом, исследования, направленные на улучшение эксплуатационных свойств ЭРЖ при уменьшении концентрации дисперсной фазы, являются актуальными.

Одним из перспективных наполнителей в настоящее время является полианилин (ПАНИ), который характеризуется хорошей стабильностью, контролируемой проводимостью и низкой стоимостью. Варьируя условия синтеза, можно получать частицы ПАНИ различной морфологии.

В работе исследованы низкоконцентрированные (≤ 2 масс.%) ЭРЖ на основе силиконового масла, наполненного различными типами частиц ПАНИ: микрочастицами, нанофибриллами и пористыми частицами ПАНИ/ПЭГ. Химический состав, структура и морфология наполнителей подтверждена методами инфракрасной спектроскопии, широкоугольного рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии. Обнаружено, что все типы частиц ПАНИ обладают электрореологической активностью. Для всех суспензий при приложении электрического поля на кривых течения появляется предел текучести; вязкость, значения модулей накопления и потерь увеличиваются с ростом напряженности поля. Выявлена взаимосвязь между морфологией частиц ПАНИ, электрореологическим откликом и седиментационной устойчивостью их суспензий.

В докладе обсуждаются перспективы применения частиц ПАНИ для создания низкоконцентрированных ЭРЖ с высоким электрореологическим откликом и контрастным изменением свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 22-73-10081).

**Исследование кристаллической структуры и времён жизни
фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди
 $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$)**

Кольцов Е.Н.^{1,2}, Гапанович М.В.^{1,3}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.
2. МФТИ, г. Долгопрудный, Московская обл.
3. ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Одними из перспективных материалов для солнечных батарей являются четверные соединения меди, такие как $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Однако КПД устройств на основе таких соединений в редких случаях превышает 12%. Поэтому в мире активно ведётся поиск альтернативу им, которой может стать $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$. Однако такие соединения остаются малоизученными. [1][2]

В ходе данной работы методом твердофазного ампульного синтеза были получены образцы $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$). Синтез проводился в несколько этапов. На первом из элементных Cu (4N), олова (6N) и селена (ос.ч.) получали $\text{Cu}_{2-x}\text{SnSe}_4$ ($T=1100$ °C, $t=100$ ч), на втором полученные тройные соединения отжигались совместно с магнием (3N) и селеном при $T=850$ °C в течение 100 ч. После этого содержимое ампул растирали и подвергали гомогенизирующему отжигу.

Анализ фазового состава образцов методом РФА (PANalytical Aeris, излучение Cu- K_α), показала, что структура их отличалась от таковой описанной в литературе. При этом для больших значений x наблюдалось наличие примесных фаз.

Исследование времен жизни фотогенерированных тока в полученных порошках методом СВЧ-фотопроводимости (36 ГГц) показало, что данные времена как при комнатной температуре, так и при $T < -130$ °C меньше 5 нс (разрешающее время установки).

Работа выполнена по теме гос. задания № 124013000686-3с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц. Авторы благодарят к.ф.-м.н., с.н.с. Рабенюк Е.В. за помощь в обработке данных.

1. *W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Adv. Energy Mat. 4, 1301465 (2014).*
2. *S. Schorr. Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 1482–1488 (2011).*

Влияние магнитного поля в процессе плёнообразования на энергетическое состояние макромолекул полярного полимера

Копова Н.Н., Тарасов Ю.И.

РТУ МИРЭА, Институт перспективных технологий и индустриального программирования

В приоритетных требованиях промышленности находятся электроактивные полимерные материалы с различными свойствами, такими как электролюминесценция, полупроводниковое поведение, электронные и ионные свойства, электрохромизм и т.д. Развивающиеся электронные технологии испытывают потребность в электронных компонентах от микро до нано масштабов, где широко используются полимерные материалы в качестве диэлектриков при изготовлении изоляторов и устройств хранения заряда. Характер рабочих параметров таких полимеров в значительной степени определяется энергетическим состоянием макромолекул., которое зависит как от самих структур макромолекул, так и от надмолекулярных образований, получаемых в процессе создания рабочих элементов. Широко исследована модификация полимерной структуры под действием электрических полей в отношении полярных полимеров. Определено также значительное влияние магнитных полей на полимерные системы.

В работе в процессе исследования электрических свойств такого полярного полимера, как поливиниловый спирт, с использованием модели последовательного соединения эквивалентных компонентов ёмкости и сопротивления- C_s и R_s , определена температурная зависимость постоянной времени дипольной релаксации τ . Эту величину, согласно уравнению Крамерса-Кронига, для используемой модели можно представить в виде равенства $\tau=R_s C_s$. Согласно уравнению Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\frac{U}{kT})$. Из равенства

постоянной времени дипольной релаксации τ в представленных соотношениях можно получить величину, позволяющую оценить энергетическую характеристику процессов, протекающих в полимерных пленках. Проведенный анализ энергетических характеристик плёнок поливинилового спирта, позволяет заключить, что формирование под действием магнитного поля полярной полимерной плёнке придает более энергетически стабильный и более устойчивый по отношению к внешнему воздействию характер. При этом значительно увеличивается сопротивления сформированной плёнки, но понижается электроёмкость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Аморфизация поливинилового спирта в нанокompозитах на основе полиэтилена высокой плотности, полученных методом крейзинга

Копнов А.Ю., Звонова А.А., Чаплыгин Д.К., Ярышева А.Ю.

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Известно, что фундаментальные характеристики вещества (температуры фазовых переходов, энтальпия плавления и кристаллизации) могут претерпевать серьезные изменения при уменьшении протяженности фаз до наноразмеров. Увеличение соотношения поверхности к объему при кристаллизации полимеров в нанослоях, тонких пленках, эмульсиях, блоксополимерах, теплотах, трековых мембранах и т.д. может сопровождаться изменением механизма зародышеобразования, размеров и морфологии кристаллитов. Помимо фундаментальных аспектов исследование кристаллизации полимеров в «затрудненных» условиях имеет важное прикладное значение, так как многие свойства полимеров, полимерных композитов и мембран (способность к набуханию, (газо)- паропроницаемость, ионная проводимость, смачиваемость и даже антибактериальные свойства) определяются их фазовым состоянием.

В данной работе при растяжении пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в водно-этанольных растворах (11 мас.%) поливинилового спирта (ПВС) по механизму крейзинга были получены полимер-полимерные нанокompозиты ПЭВП/ПВС. Содержание ПВС в нанокompозитах зависит от степени растяжения ПЭВП, концентрации ПВС в растворе и может достигать 25 мас.% при 300% степени растяжения ПЭВП. Методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом установлено, что ПВС равномерно распределен в матрице ПЭВП. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что размеры пор ПЭВП, деформированного по механизму крейзинга, находятся в диапазоне нескольких десятков нанометров, то есть согласно классификации ИЮПАК имеют мезоразмеры.

Исследование теплофизических свойств нанокompозитов ПЭВП/ПВС методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что при первом нагреве наблюдается маленький пик плавления ПВС, соответствующий 5% степени кристалличности ПВС. При охлаждении и втором нагреве на термограммах отсутствуют пики плавления и кристаллизации ПВС. Таким образом, ПВС, который при «свободной» кристаллизации имеет степень кристалличности 57%, в мезопорах ПЭВП находится в аморфизованном состоянии, что связано с затруднениями кристаллизации в ограниченном пространстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00180).

Особенности теплового взрыва энергетических композиционных материалов, пластифицированных нитроэфиром

Коптелов А.А., Астахова Л.К., Матвеев А.А., Рогозина А.А.
ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский

В работе [1] приведено сравнение экспериментальных и расчетных температур самовоспламенения T_S энергетического композиционного материала (ЭКМ) типа NEPE, содержащего нитроэфирные пластификаторы, при периодах задержки теплового взрыва τ , взятых из опытов [2], проведенных в изопериболическом режиме с образцами ЭКМ диаметром и длиной $d = 20-150$ мм в негерметичных условиях. При $d > 80$ мм данные расчетов и опытов удовлетворительно согласуются. При меньших размерах образцов расчетные значения T_S ниже экспериментальных (на $12-15^\circ\text{C}$ при $d = 20$ мм). Вероятной причиной различий между расчетными и экспериментальными значениями T_S является миграция активных частиц (АЧ) из образцов ЭКМ в окружающую среду. Постановка задачи диффузии АЧ в условиях их размножения и гибели приведена в работе [3]. Её решение для сферической геометрии:

$$C = \frac{w}{\beta} \left\{ \frac{r_0 \sin(r\sqrt{\beta/D})}{r \sin(r_0\sqrt{\beta/D})} - 1 \right\} - 2w \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n r_0 \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right)}{n\pi r \left[\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2} \right]} \exp \left\{ \left(\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2} \right) t \right\},$$

где C – концентрация АЧ, t – время, r , r_0 – координата и радиус образца, β – разность между константами скорости размножения АЧ и их нейтрализации стабилизатором (при его единичной концентрации), D – коэффициент диффузии АЧ, w – скорость образования АЧ только из исходных продуктов.

Для случая отсутствия утечки АЧ в окружающую среду (образцы в герметичной оболочке) решение для концентрации АЧ имеет вид:

$$C = \frac{w}{\beta} [\exp(\beta t) - 1].$$

В докладе приведены результаты расчетов по этим формулам в применении к анализу данных по тепловому взрыву ЭКМ.

[1] Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Астахова Л.К., Рогозина А.А. // Горение и взрыв. 2023. Т. 16. № 4. С. 65-70.

[2] Qin Pei-wen, Zhao Xiao-bin, Qin Chao, Cheng Li-guo, Su Jing, Guan Hong-bo // Chinese J. of Explosives and Propellants. 2016. V. 39. N 1. P. 84-88.

[3] Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник трудов XIII Международной конференции. Великий Новгород, 2023. С. 220-222.

Физико-химические свойства комплексных лиофилизированных углеродных материалов, модифицированных оксидом графена

Кузнецова Т.С., Дьячкова Т.П., Буракова И.В., Рыбакова С.О.,
Тимиргалиев А.Н.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов

Для решения современных экологических проблем необходимо получение новых материалов, способных эффективно удалять вредные примеси из водных сред. Авторами предложен синтез комплексных углеродных материалов на основе биоугля из возобновляемого растительного сырья с добавлением оксида графена (ОГ) путем гидротермальной карбонизации. В данной работе исследована линейка образцов, полученных путем восстановления ОГ в присутствии биоугля на основе шрота подсолнечника до и после щелочной активации.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения структуры биоугля до и после активации, а также лиофилизированных композитов, полученных на их основе.

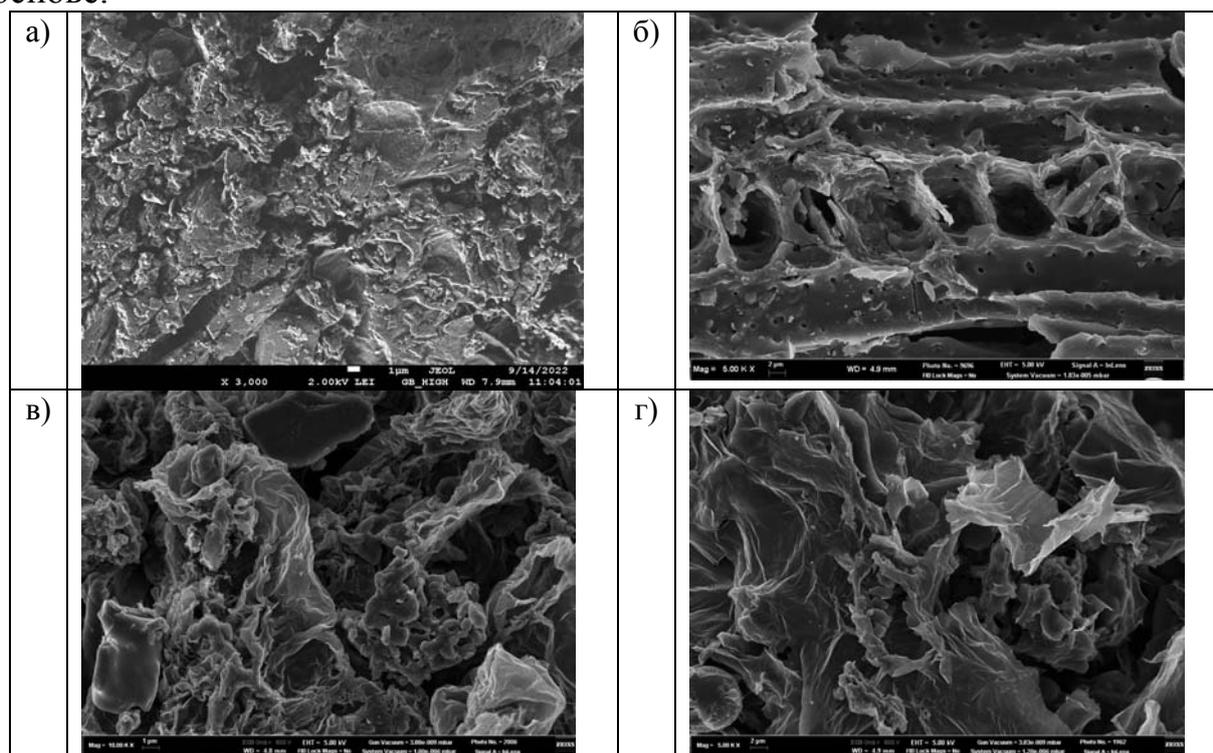


Рисунок 1 – Структура биоугля до (а) и после (б) щелочной активации, композитов, полученных на их основе (в), (г)

В работе проведена комплексная диагностика физико-химических свойств полученных материалов с помощью ИК- и КР-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и т.п., а также определена их адсорбционная способность к различным типам загрязнителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Исследование самоорганизации амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена в водном растворе

*Кузнецова Е.В.¹, Рыжков А.И.^{2,4}, Дроздов Ф.В.^{3,4}
Музафаров А.М.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИНЭОС РАН, Москва
3. ИСПМ РАН, Москва
4. Центр Национальной технологической инициативы «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, которые получают посредством соединения двух дендронов, обладающих различными размерами или химической природой. Благодаря своему строению Янус-дендримеры способны к самоорганизации в растворе в надмолекулярные наноструктуры, именуемые дендримеросомами, которые могут быть использованы в биомедицине в качестве потенциальных средств адресной доставки различных биологически-активных веществ.

В рамках работы синтезировали ряд амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров на основе природного соединения лимонена и исследовали их самосборку в разбавленных водных растворах. Для получения дендримеросом навеску Янус-дендримера (5 мг) растворяли в 1 мл неселективного органического растворителя тетрагидрофурана (ТГФ), затем раствор быстро добавляли к 9 мл воды. Полученную водно-органическую смесь диализовали против 1 л воды в течение двух суток для полного удаления ТГФ. В результате получили опалесцирующие водные дисперсии и исследовали их методами флуориметрии, динамического рассеяния света (ДРС), атомно-силовой микроскопии, УФ-спектрофотометрии. Установлено, что величина критической концентрации ассоциации исследуемых Янус-дендримеров лежит в диапазоне от 0,004 до 0,008 мг/мл. По данным ДРС в зависимости от генерации Янус-дендримеров величина гидродинамического диаметра дендримеросом варьируется от ~120 до 200 нм. Все полученные дендримеросомы характеризуются высоким (по модулю) значением электрокинетического потенциала, которое составляет порядка –30 мВ независимо от генерации Янус-дендримера. Кроме того, в работе показана возможность эффективной загрузки полученных дендримеросом модельными лекарственными препаратами различной природы.

Работы по исследованию самоорганизации амфифильных молекул в водном растворе проведены в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Синтез и исследование свойств пленок на основе халькопиритов CuGaSe_2 – AgGaSe_2 для систем фотоэлектрохимического разложения воды

Кулеметьев И.Д.^{1,2}, Гапанович М.В.^{1,2}, Ракитин В.В.¹, Станчик А.В.³

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

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

3. ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь

Целью данной работы было исследовать особенности синтеза пленок $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaSe}_2$ на проводящих подложках, а также исследовать влияние их стехиометрии и условий получения на фазовый состав, оптические и электрофизические свойства. Такие твердые растворы перспективны для создания фотокатодов для прямого разложения воды под действием солнечного света [1,2].

Синтез проводился на подложках стекло/Мо, в качестве прокурсоров использовались интерметаллиды CuGa_2 , Cu_9Ga_4 , Ag_2Ga_3 и Ag_5Ga_2 , напыление которых проводилось в вакууме. Полученные пленки отжигались в парах селена в трубчатом реакторе при $T=550$ °С. Количество селена в реакторе, а также время отжига варьировалось.

Исследование полученных образцов методом РФА (PANalytical Aeris, излучение $\text{Cu-K}\alpha$) показало, что преобладающей в полученных образцах является халькопиритная фаза, однако присутствуют примеси и других селенидов. При этом при увеличении времени отжига содержание основной фазы растет. Структура основной фазы была тетрагональной, пространственная группа $I4\bar{2}d$. При этом параметр решетки a менялся нелинейно при увеличении x в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaSe}_2$, а параметр c был приблизительно постоянным.

Методом оптической спектроскопии (Shimadzu UV-3101PC) показано, что ширина запрещенной зоны полученных пленок ниже теоретического значения, что, по-видимому, обусловлено наличием примесных фаз. При этом исследование образцов методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕС, $0.1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $P_{св}=0.1 \text{ Вт/см}^2$) показало, что наибольшую фотопроводимость и минимальное сопротивление имеют пленки, полученные при массе селена в реакторе $m(\text{Se}) = 30 - 40$ мг. При этом данные образцы имеют n -тип темновой проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение №24-43-10003) и БРФФИ (грант № T23РНФМ-029).

Литература

1. Shogo Ishizuka, Riku Okamoto, Shigeru Ikeda. Enhanced Performance of // Advanced Materials Interfaces. 2022, No 9(25). – P. 2201266.
2. Huang, D., Persson, C., Ju, Z., Dou, M., Yao, C., & Guo, J. (2014). // Europhysics Letters. 2014, V.105, No 3, P. 37007.

Влияние природы пассивного электрода на величину покрытия в микроплазменном электрохимическом процессе

Лаврик Н.Л., Терлеева О.П.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Метод микроплазменных электрохимических процессов МЭП является одним из методов модификации поверхности металлов и сплавов с целью создания на их поверхности полифункциональных наноструктурированных оксидных композиционных слоев. МЭП – это комплекс сопряженных химических, электрохимических, плазмохимических превращений, протекающих при высоких поляризациях (напряжениях) в макросистеме электролит – оксид металла – металл и сопровождающихся электрическими микроразрядами. Результатом применения этого метода являются керамикоподобные покрытия. Общепринятые представления о механизме их формирования в настоящее время отсутствуют. В связи с этим представляет интерес получение новой информации о свойствах микроплазменных электрохимических процессов.

В настоящей работе представлены предварительные результаты экспериментального изучения возможности пассивного управления процессом МЭП. В качестве пассивного элемента влияния на величину покрытия были применены металлический и диэлектрический барьеры.

Дискообразный плоский покрываемый образец (катод, алюминий 2024) толщиной 4 мм имел диаметр 2,6 см. Он располагался в центре медной ванны (анод) диаметром 25 см. Объем электролита (КОН) - 10 литров. Перемешивание раствора проводилось с помощью подачи струи воздуха. Время покрытия составляло от 20 до 120 минут. Параметры пассивных электродов (сталь 3, латунь, алюминий, орг стекло) составляли 80мм x 60мм x 15мм. Расстояние пассивного электрода (экрана) до покрываемого образца – (3 ± 0.5) мм.

Было установлено, что вставление металлических экранов на 30-40 % увеличивает, а вставление диэлектрического экрана на 30 % уменьшает толщину покрытия относительно неэкранированной поверхности покрываемого образца. Наблюдаемые эффекты качественно интерпретируются в рамках общепринятых представлений электростатики о влиянии введения проводников и диэлектриков на напряжённость электрического поля вблизи электродов.

Разработка композитных носителей γ - Al_2O_3 -ZSM-5 для Ni-Mo катализаторов процесса гидропереработки растительных масел

Лащенко Д.И.^{1,2}, Кукушкин Р.Г.², Ковалевская К.С.², Люлюкин А.П.^{1,2}, Яковлев В.А.²

1. НГУ, Новосибирск
2. ФИЦ ИК СО РАН, Новосибирск

Изменение климата, вызванные деятельностью человека, в том числе из-за выбросов парниковых газов, являются значительной проблемой, привлекающей внимание научного сообщества. Для сокращения выбросов CO_2 транспортным сектором рассматривается возможность использования биотоплив. Одним из перспективных видов сырья для получения биотоплив является отработанное растительное масло (ОРМ), получаемое в процессе термической обработки пищи. Многообещающим способом получения биотоплива из ОРМ является процесс его каталитической гидропереработки, включающей в себя процессы гидродеоксигенирования (ГДО) и гидроизомеризации (ГИ), приводящий к образованию качественных компонентов топлива – изомеризованных алканов. Однако в настоящее время важной задачей в разработке катализаторов гидропереработки ОРМ является сохранение баланса между высокой активностью и удовлетворительной механической прочностью.

В рамках данной работе были приготовлены серии гранул композитных носителей Al_2O_3 - x ZSM(y)-5 с различным содержанием цеолита, а также значением модуля цеолита ($x = 0, 10, 20, 30, 50, 60, 70, 95$ – массовая доля цеолита при приготовлении, $y = 11,5, 15, 25$ – соотношение Si/Al в ZSM-5). Приготовление осуществлялось путём формования пасты псевдобемит-цеолит с последующей сушкой и термообработкой в атмосфере воздуха. Для полученных экструдатов были определены значения радиальной прочности при боковом раздавливании. Было установлено, что в каждой серии прочность нелинейно зависит от содержания цеолита, и характер зависимости изменяется вместе с соотношением Si/Al. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ЭДС, ИКС, был проведен анализ текстурных характеристик.

Для количественного исследования каталитической активности в процессе гидропереработки ОРМ методом пропитки по влагоемкости были приготовлены никель-молибденовые катализаторы на носителях с различным содержанием цеолита. Было установлено, что варьирование количества цеолита в составе носителя приводит к изменению конверсии, селективности образования изомеризованных алканов и других продуктов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWUR-2024-0043).

Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе 8-окси-2-[2-(антрацен-9-ил)этинил]хинолина

Ли В.М., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Ранее нами было показано, что симметричные бифотохромные диады, в которых фрагменты 2-арилвинил-8-оксихинолина (Ar = фенил или пирен-1-ил) ковалентно связаны декаметиленовой цепочкой, вступают в реакции *E-Z*-фотоизомеризации и [2+2]фотоциклоприсоединения (ФЦП). С целью исследования влияния природы арильной группы на протекание конкурентных фотохимических реакций нами была синтезирована аналогичная по структуре диада **D10A**, содержащая фрагменты 8-окси-2-[2-(антрацен-9-ил)этинил]хинолина, исследованы ее спектральные и фотохимические свойства в сравнении с модельным соединением **AQ8OR**.

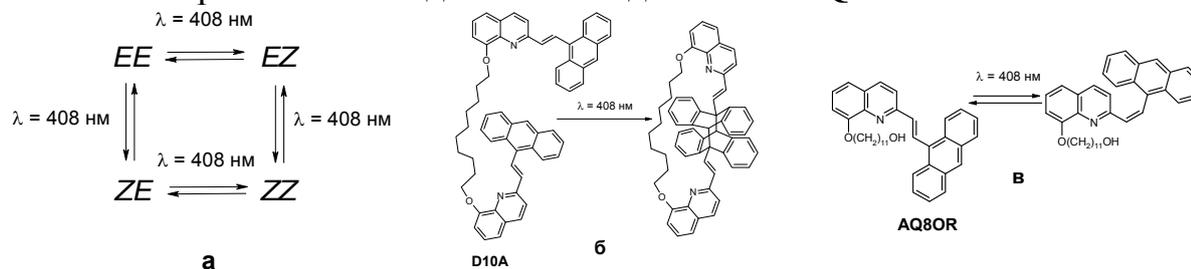


Схема 1. Фотопревращения **D10A** (а, б) и модельного фотохрома **AQ8OR** (в).

При облучении раствора **AQ8OR** в $\text{EtOH-CH}_2\text{Cl}_2$ светом с $\lambda = 408$ нм наблюдались спектральные изменения, характерные для обратимой реакции *EZ*-фотоизомеризации (схема 1, в). В случае диады **D10A** в начальный период фотолиза наблюдались аналогичные спектральные изменения, соответствующие циклу фотопревращений различных изомеров диады (схема 1, а), однако при длительном фотолизе происходило дальнейшее падение полосы поглощения антривинильного фрагмента без появления характерных полос поглощения несопряженного антрацена, что можно связать с исчезновением антривинильных заместителей за счет протекания реакции [4+4] ФЦП, характерной для производных антрацена. На схеме 1 приведен один из возможных продуктов данной реакции, образованный из *EE*-изомера **D10A** (схема 1, б). Следует отметить, что реакция [2+2] ФЦП, характерная для ранее исследованных диад, если и протекает если и протекает в диаде **D10A**, то практически не заметна на фоне реакции [4+4] ФЦП, которая приводит к исчезновению полосы поглощения антривинильного фрагмента.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Влияние протонирования на спектральные и фотохимические свойства бифотохромной диады, содержащей фрагменты стирилбензохинолина и салициловой кислоты, и соответствующего дибензохинолилциклобутана

Ли В.М., Будыка М.Ф.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Ранее нами было показано, что бифотохромная диада **D11B**, содержащая фрагменты 3-(4-оксиметил)стирилбензо[*f*]хинолина (SBQ) и салициловой кислоты, под действием света вступает в две обратимые реакции: *транс-цис* фотоизомеризацию (ФИ) SBQ-фрагментов и [2+2] фотоциклоприсоединение (ФЦП). Реакция ФЦП приводит к образованию дибензохинолилциклобутана **CB11B** (схема 1).

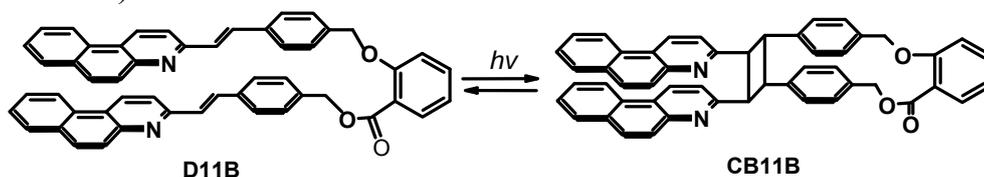


Схема 1. Обратимая реакция ФЦП в системе **D11B –CB11B**.

Наличие и в диаде, и в циклобутане атомов азота создает дополнительный канал управления свойствами фотохромной пары "**D11B –CB11B**" путем действия кислоты.

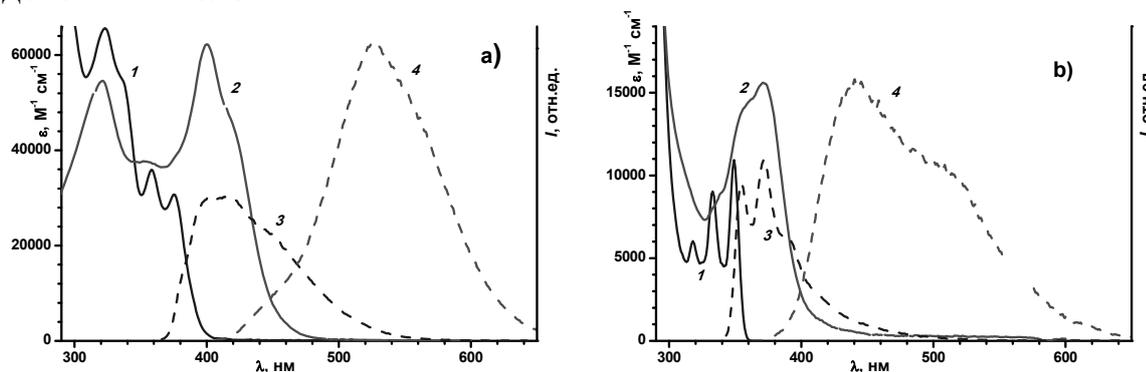


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) нейтральных (1, 3) и протонированных (2, 4) форм диады **D11B** (а) и циклобутана **CB11B** (б).

В кислой среде бензохинолиновые ядра протонируются, что приводит к батохромным сдвигам спектров поглощения и батофлорным сдвигам спектров флуоресценции, рис. 1. Под действием света в кислой среде происходят обе реакции (ФИ и ФЦП), характерные для нейтральных форм, а также возникают новые реакции, природу которых предстоит установить.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000686-3 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

P,P'-бидентатный бициклоамидофосфит, как лиганд-предшественник для палладиевых каталитических систем

Луканьков А.И., Трунина В.М., Гуськова Т.М.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

В соответствии представленной схемой синтеза (схема 1) был получен хиральный *P,P'*-бидентатный бициклоамидофосфит **1**.

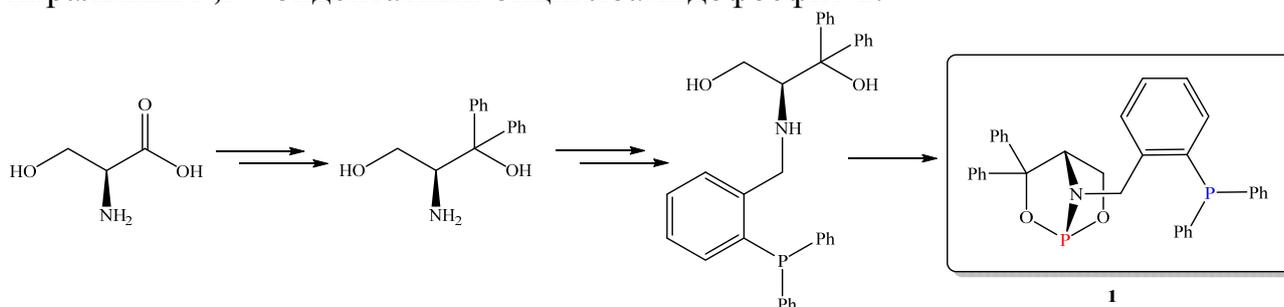


Схема 1. Синтез соединения **1**

Реакция соединения **1** с $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}_2]$ в присутствии воды *in situ* приводит к образованию комплекса **2**. При этом происходит двух координированных лигандов с образованием диалкилфосфитных производных и депротонирование одного из них. В свою очередь, аллильный лиганд протонируется с образованием молекулы пропена (схема 2).

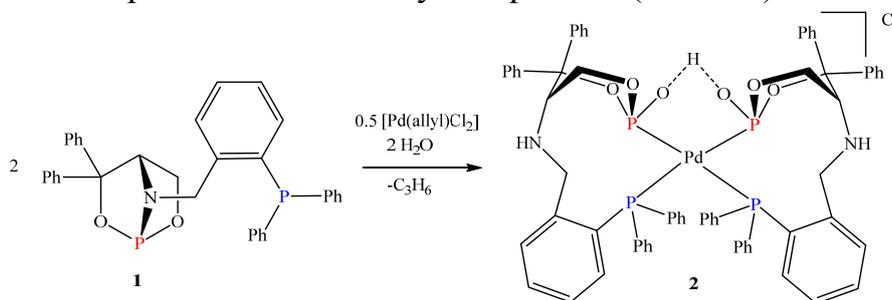
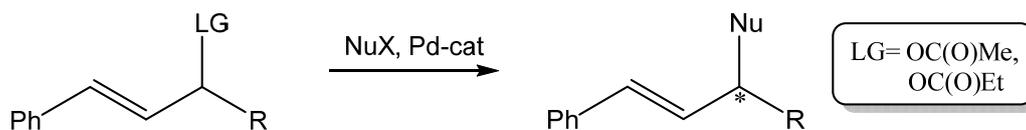


Схема 2. Комплексообразование лиганда **1**

В дальнейшем планируется каталитическое тестирование соединения **1** в качестве индуктора хиральности в реакциях Pd-катализируемого аллильного замещения ацетатных и карбонатных субстратов.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-73-01172

Адресная терапия заболеваний мочевыделительной системы с использованием эмульсионных микрогелей, стабилизированных сывороточным белком

*Майорова О.А.¹, Терентьева Д.А.², Савельева М.С.¹, Гусякова О.И.^{1,2},
Куликов О.А.³, Синдеева О.А.²*

1. СГУ, Саратов

2. Сколковский институт Науки и Технологий, Москва

3. МГУ им. Н.П. Огарёва, Саранск

В настоящее время среди ведущих заболеваний, уступающих лишь респираторным инфекциям, находятся инфекции мочевыделительной системы, которые могут поражать как мочевой пузырь, так и почки. Неэффективная и несвоевременная терапия одного из этих органов может привести к инфицированию других и отрицательно повлиять на функционирование всей системы в целом. В связи с этим, актуальной задачей является разработка подходов к адресному и комплексному лечению органов мочевыделительной системы, в частности мочевого пузыря и почек. Проведенное исследование выявило потенциал эмульсионных микрогелей (ЭМ), стабилизированных изолятом сывороточного протеина для доставки лекарственных препаратов при терапии заболеваний органов мочевыделительной системы. Были установлены оптимальные параметры для получения ЭМ с высокой эффективностью загрузки и выраженными мукоадгезивными свойствами, а именно соотношение воды и масла (1:3) и концентрация изолята сывороточного белка (5%), при этом диаметр капель полученных ЭМ варьировался от 2,2 до 3,8 мкм. Кинетика высвобождения флуоресцентного красителя из ЭМ была изучена *in vitro* физиологическом растворе и искусственной моче на протяжении 96 часов, причем достигнутый уровень высвобождения составлял до 70% от начальной загрузки. Исследование стабильности с помощью конфокальной микроскопии выявило зависящую от времени деградацию ЭМ, начинающуюся через 72 ч. Исследования цитотоксичности показали, что воздействие ЭМ на морфологию и жизнеспособность клеток проявляется в разной степени у различных типов клеток. Например, клетки Нек239 и Jurkat оказались более чувствительными к воздействию ЭМ, в то время как добавление суспензии ЭМ к клеточной линии L929 не вызывало изменений в морфологии клеток на протяжении длительного периода и не приводило к снижению их метаболической активности. Анализ биodeградации ЭМ выявил важную роль макрофагов в процессе деструкции частиц. Системное (внутривенное) введение ЭМ продемонстрировало их длительное (не менее 5 дней) избирательное накопление не только в печени, но и в почках. Введение ЭМ в почечную артерию привело к ожидаемому начальному увеличению локальной флуоресценции в целевой почке в первые минуты после инъекции, однако через 1 и 3 часа наблюдалось нетипичное накопление флуоресцентного сигнала красителя в противоположной почке. В то же время, через 1 и 5 дней

флуоресцентный сигнал снова преобладал в почке-мишени и был выше по сравнению с системным введением. Внутрипузырное введение позволило поддерживать высокую локальную концентрацию красителя в мочевом пузыре в течение первых 3 часов. Гистологическое исследование подтвердило безопасность использования ЭМ, стабилизированных сывороточным белком, в качестве системы доставки лекарств при различных способах введения. Благодаря точной настройке физико-химических свойств и методов доставки, разработанные микрогели представляют собой оптимальный терапевтический подход с минимальными побочными эффектами. Такие новые технологии открывают перспективы для лечения заболеваний мочевыделительной системы как с использованием системного введения, так и с применением минимально инвазивного эндоскопического подхода.

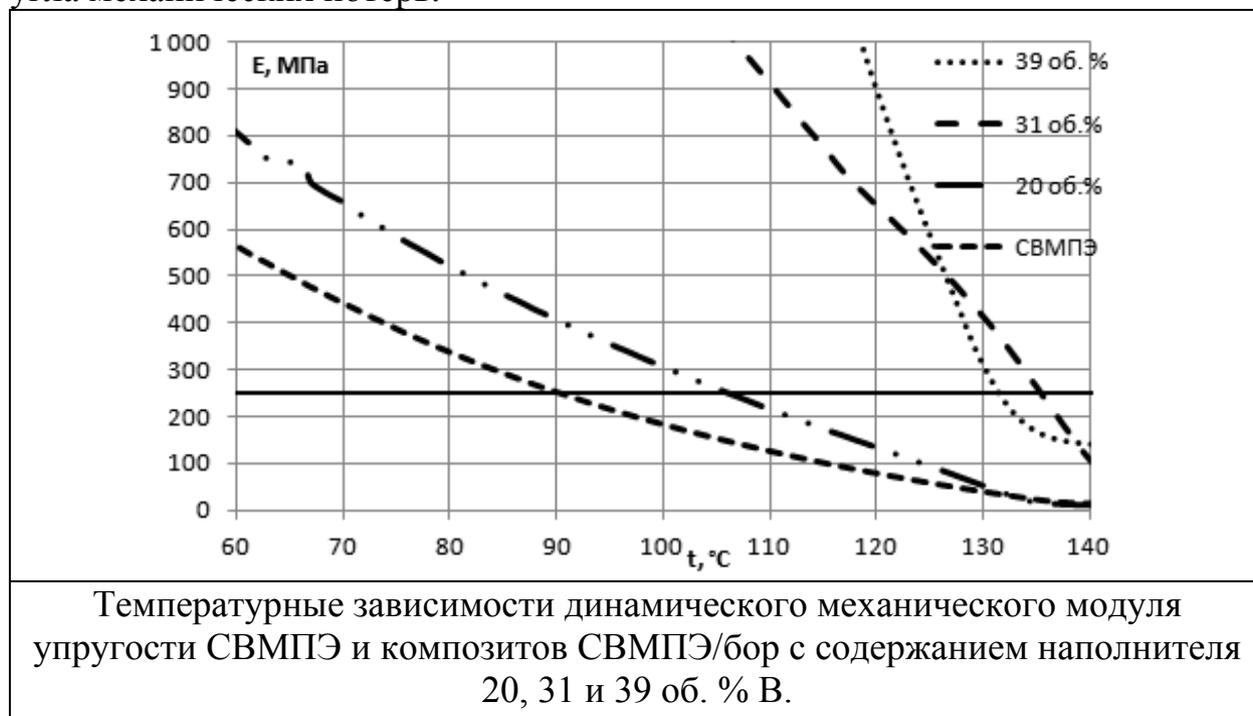
Исследование было поддержано Российским Научным Фондом (№ проекта 23-75-10070).

Динамические механические характеристики нейтронозащитных композиционных материалов СВМПЭ-бор

Маклакова И.А., Крашенинников В.Г., Новокшионова Л.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) были синтезированы композиционные материалы на основе СВМПЭ и бора с различной степенью наполнения. Сочетание замедляющего нейтроны СВМПЭ и поглощающего тепловые нейтроны бора делает такие материалы перспективными для создания нейтронной защиты.

Для серии образцов были проведены динамические механические испытания в диапазоне температур от -160°C до 150°C . Методом трёхточечного изгиба определён модуль упругости, модуль потерь и тангенс угла механических потерь.



Значение модуля ненаполненного полиэтилена, соответствующего температуре 90°C , считающейся началом аморфизации ПЭ, для синтезированных композитов на основе СВМПЭ сохраняется при более высоких температурах (см. рис.), например, для композитов с содержанием бора от 20 об. (39 мас.) % до 39 об. (63 мас.) % составляет 105 и 135°C соответственно, что на $15-45^{\circ}\text{C}$ выше, чем для ненаполненного СВМПЭ. Это позволяет сделать вывод о повышенной, по сравнению с матрицей, теплостойкостью полученных материалов.

На температурной зависимости модуля потерь рассмотрена область α -релаксации. Сдвиг значений в область более высоких температур при повышении степени наполнения говорит о возрастании влияния особенности приповерхностного слоя полимера в области предплавления.

Работа выполнена в рамках Госзадания № FFZE-2022-0009

Определение влияния концентрации носителей заряда на спектры комбинационного рассеяния в арсениде галлия

Максимов А.Д., Тарасов Ю.И., Чусовская К.А., Санжаровский Н.А.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

Актуальность полупроводниковых соединений A^3B^5 , к которым относится арсенид галлия, возрастает с каждым днем. Такие материалы являются основой быстродействующих изделий микро-, опто- и нанoeлектроники. Арсенид галлия применяется не только для создания быстродействующих транзисторов, но и используется как подложка в процессе эпитаксиального роста сложных гетероструктур различного состава. Поэтому к нему предъявляются повышенные требования по совершенству кристаллической структуры и по составу. Рамановская спектроскопия является современным и экспрессным методом исследования. Она позволяет получать информацию о структуре и свойствах материалов, основываясь на их спектрах испускания. Легирование донорными или акцепторными примесями, наличие внутренних напряжений, дефектов и деформаций оказывает значительное влияние на колебательные и электронные состояния, регистрируемые методом.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света, полученные на кристаллическом GaAs, выращенном методом Чохральского. Спектры комбинационного рассеяния измерялись на микроскопе Confotec DUO при стандартных условиях с длиной волны 532 нм.

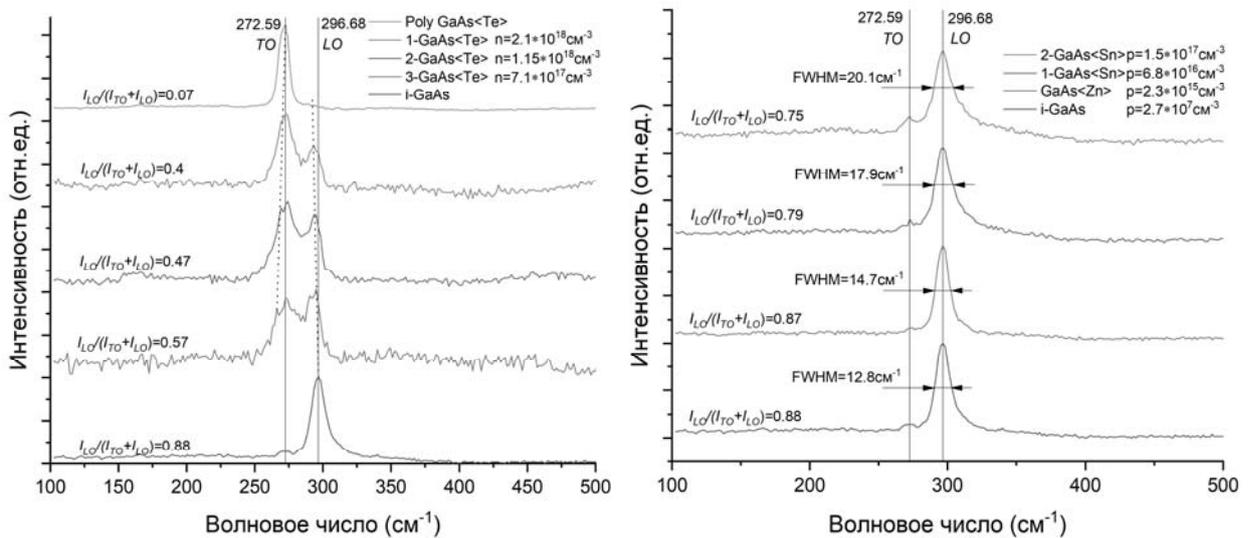


Рис. 1. Спектры КР образцов GaAs разной концентрацией электронов (а) и дырок (б).

В спектрах КР (рис. 1) для GaAs с электронным типом проводимости наблюдаются сдвиги пика связанной плазмон-фононной моды и пика продольной моды (LO), а также изменение отношения $I_{LO}/(I_{TO}+I_{LO})$. Для GaAs с дырочным типом проводимости наблюдается изменение полуширины пика продольной моды и отношения $I_{LO}/(I_{TO}+I_{LO})$.

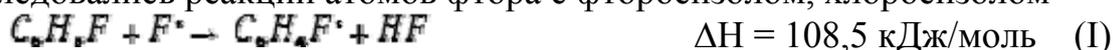
Реакции атомов фтора с галогенсодержащими бензолами

Морозов И.И.¹, Васильев Е.С.¹, Волков Н.Д.¹, Хомякова П.С.^{1,3},
Нигматуллин Д.Р., Сыромятников А. Г.^{1,2}, Глебездина У.С.^{1,3}

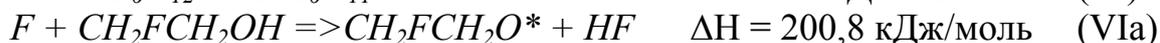
1. ФИЦ ХФ РАН, Москва;
2. Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
3. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Для исследования изменений климата необходимы знания кинетических параметров реакций, протекающих в атмосфере. Сложность изучения последовательности атмосферных реакций галогенбензолов упирается в формирование стабильного источника фенильных радикалов, а также в получении гидроксильного радикала стабильной концентрации в лаборатории. Основная цель исследования - получить надежный источник хлорфенильного и фторфенильного радикалов, которые играют важную роль в атмосферной трансформации хлорбензола и фторбензола.

Кинетику реакций галогензамещенных бензолов с атомами фтора изучали методом конкурирующих реакций. В экспериментах измеряли отношение констант скорости реакций: исследуемой k и конкурирующей k_{ref} реакции. Исследовались реакции атомов фтора с фторбензолом, хлорбензолом



В качестве конкурентных реакций были выбраны реакции атомарного фтора с циклогексаном и 2-фторэтанолом.



В работе использовался проточный реактор низкого давления, в качестве детектора использовался квадрупольный масс-спектрометр с напуском смеси реагентов и продуктов реакций в виде молекулярного пучка. Применялся метод конкурирующих реакций.

Табл. Результаты экспериментов – константы скорости реакций .

Реакция	Конкурирующий реагент - ref	Отношение k/k_{ref}	$k/10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$
F + C ₆ H ₅ F	CH ₂ FCH ₂ OH	1.17 ± 0.02	2.1 ± 0.1
	c-C ₆ H ₁₂	1.31 ± 0.04	1.9 ± 0.1
	C ₆ H ₅ Cl	1.19 ± 0.08	2.0 ± 0.2
	Усредненная константа скорости реакции 2.0 ± 0.2		

Выводы: Найлены кинетические параметры реакции необходимые для моделирования потенциально опасных веществ в атмосфере.

1. Константа скорости реакции $k = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$

2. Отношения констант скорости реакции(I) к трем конкурирующим реакциям: атома фтора с хлорбензолом, 2-фторэтанолом и с циклогексаном.

$$k_1/k_{ref} = 1.19 \pm 0.08, 1.17 \pm 0.02 \text{ и } 1.31 \pm 0.04 \text{ (2}\sigma\text{)}$$

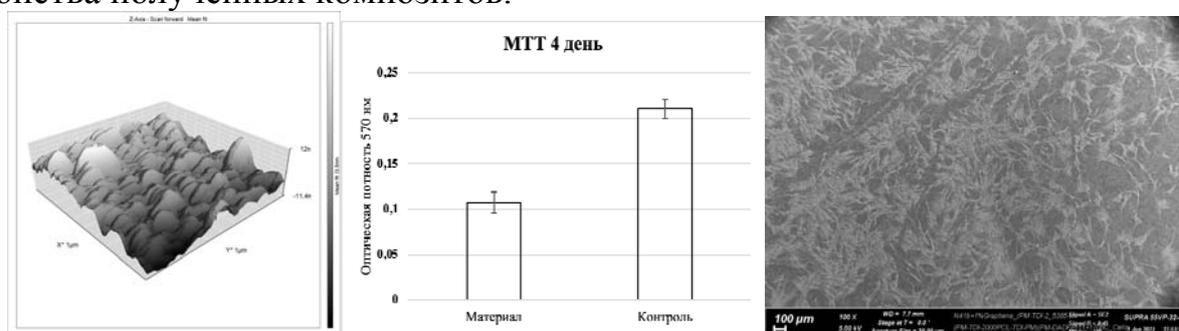
Литература

1. Adamson, S.O.; Kharlampidi, D.D.; Shtyrkova, A.S.; Umanskii, S.Y.; Dyakov, Y.A.; Morozov, I.I.; Golubkov, M.G. Quantum-Chemical Study of the Benzene Reaction with Fluorine. *Atoms*, **2023**, 11, 132.
2. Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S., Kuramshina G.M., Morozov I.I. The features of haloacetic acid oxidation that contribute to stratospheric ozone depletion. *Environmental Chemistry*. **2022**, 18, 8. 360–369.
3. Васильев Е.С., Н.И. Бутковская, А.Г. Сыромятников, С. Хомякова, Н.Д. Волков, О.С. Морозова, С.В. Савилов, Реакции галогензамещенных уксусной и пропионовой кислот с атомами фтора. *Хим. Физ.*, **2023**, 42, 10, 26–33.

Биосовместимые электропроводящие сополи(уретан-имидные) и полиимидные пленки с углеродными наполнителями

Нестерова А.С., Диденко А.Л., Смирнова Н.В., Колбе К.А, Ивановка Е.М., Ваганов Г.В., Камалов А.М., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.
ИВС РАН, Санкт-Петербург

Разработаны методы синтеза композитных пленок на основе сополи(уретан-имидов) (СПУИ) и углеродных наполнителей: технического углерода (сажи), углеродных нановолокон и графена. Полученные композитные пленки использованы в качестве подложек для культивирования на их поверхности дермальных фибробластов человека, в том числе под воздействием электрического поля. Изучены механические, электрические и сорбционные свойства полученных композитов.



Выше представлены АСМ изображения свободной поверхности СПУИ, прогретого до 300 °С (3D-изображение); диаграммы МТТ теста на цитотоксичность исследованных пленок по отношению к дермальным фибробластам человека; СЭМ микрофотография дермальных фибробластов человека на поверхности СПУИ, прогретого до 300 °С, после прогрева СПУИ при 300 °С, полимер приобретает практически структуру полиимида (ПИ).

Приготовленные композиты СПУИ исследовались методами АСМ, СЭМ, ДМА, ДСК, определены их деформационно-прочностные свойства. Показано, что исследованные композиты проявляют свойства эластомеров повышенной прочности (деформация достигает 1000 %), удельная объемная электропроводность достигает значений 1.1 См/м. С помощью МТТ тестов продемонстрирована практическое отсутствие цитотоксичности (биосовместимость) композиций СПУИ.

В условиях управляемой термодеструкции уретановых блоков в СПУИ (в результате прогрева при 300 °С), содержащем уретановые и имидные звенья в мольном соотношении 1:10 и допированном графеном (1.0 масс. % от массы полимера), получены биосовместимые ПИ пленки с развитой пористой поверхностью. Показано, что пленки композитов СПУИ и полученных на их основе ПИ, могут представить интерес в качестве плоских биоэлектродов, перспективных для регенерации ткани в процессе заживления ран.

Работа выполнена в рамках государственного задания (рег. №124013000726-6 «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий»).

Наноконплексы катехина с ионами железа их взаимодействие с ДНК

Никитин Д.А., Касьяненко Н.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

Природные катехины имеют большой спектр полезных свойств, что обусловлено их повышенной биологической активностью [1]. В последнее время большой интерес вызван противоопухолевым действием некоторых катехинов [2]. Современные исследования направлены на усиление активности катехинов. Так, например, замечено повышение биологической активности катехинов при связывании с ионами железа с образованием наноконплексов [3].

В работе было исследовано связывание наноконплексов трёхвалентных ионов железа и (+)-катехина с молекулой ДНК в растворе.

Во-первых, с помощью метода динамического рассеяния света была подтверждена самоассоциация конплексов катехина с ионами железа, при этом размеры полученных наночастиц напрямую зависят от концентрации конпонентов в растворе.

Были изучены трёхкомпонентные системы ДНК-катехин-ионы железа в растворе 0,005 М NaCl методами спектрофотометрии, низкоградиентной вискозиметрии и атомно-силовой микроскопии. Изменение спектров поглощения ДНК в растворах с ионами железа и катехина относительно свободной ДНК показало, что реализуется связывание конпонентов в растворе с образованием трёхкомпонентных конплексов ДНК-ионы железа-катехин. Данные вискозиметрии показали падение размеров клубка ДНК в растворе с ионами железа с ростом концентрации катехина. Вместе с тем, для таких конплексов падает и температура плавления ДНК.

Таким образом, можно сделать вывод о формировании трёхкомпонентных систем ДНК-ионы железа-катехин, в которых катехин связывается с молекулой ДНК посредством образования конплексов с ионами трёхвалентного железа.

[1] Cadoná F. C. et al. Natural products targeting into cancer hallmarks: An update on caffeine, theobromine, and (+)-catechin //Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2022. – Т. 62. – №. 26. – С. 7222-7241.

[2] Farhan M. et al. Structure of some green tea catechins and the availability of intracellular copper influence their ability to cause selective oxidative DNA damage in malignant cells //Biomedicines. – 2022. – Т. 10. – №. 3. – С. 664.

[3] Manna M. S., Saha P., Ghoshal A. K. Iron complexation of pharmaceutical catechins through selective separation //RSC advances. – 2014. – Т. 4. – №. 50. – С. 26247-26250.

Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность кремния

*Озерин С.А.¹, Игнатьева П.К.^{1,2}, Харитонов В.А.¹, Сарвадий С.Ю.¹,
Гатин А.К.¹, Гришин М.В.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. МФТИ, Москва

Использование наночастиц в качестве катализаторов в химической промышленности становится все более широким. При этом новые каталитические системы на основе наночастиц превосходят традиционные как по реакционной способности, так и по селективности. В то же время каталитические свойства наночастиц зависят от ряда факторов: размера, формы, состава, расстояния между нанесенными частицами, степени окисления и природы подложки. Причем именно свойства подложки, на которую нанесены наночастицы, во многом определяют их физико-химические свойства. Цель настоящей работы состояла в определении морфологии наноструктурированных покрытий из золота, никеля и платины, нанесенных на монокристаллический кремний: формы и размеров, а также электронного строения наночастиц.

Нанесение наночастиц Au, Ni и Pt на поверхность полированного монокристаллического кремния марки КДБ осуществляли методом пропитки. Для этого водный раствор соответствующей соли металла наносили на подложку, сушили, помещали в сверхвысоковакуумную установку и в течение 28–30 ч отжигали при $T = 500–700$ К. Было изготовлено 3 серии образцов с наночастицами каждого типа. Для исследования структуры покрытия и свойств единичных наночастиц использовали метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Измерения в СТМ показали, что наночастицы всех трех типов имеют округлую форму с характерным диаметром 3–5 нм и высотой 1–2 нм. Установлено, что молекулярный водород адсорбируется на наночастицах всех трех типов. При этом окисленные наночастицы никеля и платины восстанавливаются до металлического состояния, а электронное строение золотых наночастиц трансформируется от металлического к полупроводниковому. Экспозиция образцов с металлическими наночастицами золота и платины в молекулярном кислороде приводит к образованию на золоте молекул H_2O и оксидного слоя на поверхности платины. Вода может адсорбироваться на металлических наночастицах золота без диссоциации, но в то же время пары воды окисляют металлические наночастицы никеля. Кроме того, образование молекул воды на наночастицах золота при взаимодействии с H_2 и O_2 протекает в две стадии в отличие от трехстадийного процесса (H_2 , O_2 , и повторно H_2), характерного для наночастиц, нанесенных на графит.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20010).

Адсорбционные и магнитные свойства Fe/MgAl₂O₄ катализатора гидрирования СО, промотированного самарием

Панкина Г.В., Чернавский П.А.

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

Исследованы модифицированные самарием Fe-содержащие катализаторы на носителе - алюмо-магниевого шпинели (MgAl₂O₄) [1.2]. Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ* методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало, что основной формой Fe, образующего связь с СО, в не промотированном Fe/ MgAl₂O₄, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида, так и на поверхности зародышей металлической фазы, а вклад комплексов с атомами Fe⁰ незначителен. Установлено, что промотирование самарием в соотношении Sm :Fe = 1 : 100 в катализаторе способствует эффективному восстановлению оксидов железа. Показано, что степень восстановления железа максимальна для катализатора, полученного нанесением самария на поверхность Fe-содержащего катализатора.

Название катализатора	m _{Fe} , г/г	S _{Fe} , м ² /г	V _{Fe} * 10 ³ , см ³ /г	% Fe, при T =400°C
Fe/S	0.07	11.9	0.18	8.0
(Fe+1.5Sm)/S	0.12	20.4	0.306	4.0
0.15Sm/Fe/S	0.13	22.1	0.33	12.0
Fe/0.15Sm/S	0.12	20.4	0.306	6.0
(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	9.0
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	-

Литература

1. Панкина Г.В., Шумянецов А.В., Черняк С.А., Лунин В.В.// Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. №5. С.665.
2. G.V. Pankina, A.N. Kharlanov, and P.A. Chernavskii. //Russ. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. N. 5. pp. 969–976.

Синтез и биологическая активность нитроксисукцината 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридиния

*Приходченко Т.Р.¹, Балакина А.А.¹, Амозова В.И.¹, Якушев И.А.²,
Мумятова В.А.¹, Гадомский С.Я.¹, Мищенко Д.В.^{1,3}*

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
3. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Действие многих внешних факторов среды, таких как загрязнение окружающей среды, радиация и лекарственные препараты приводят к повышенному содержанию активных форм кислорода (АФК) в клетке. Антиоксидантные системы организма не всегда способны самостоятельно снизить количество АФК, тогда возникает состояние, называемое окислительным стрессом. Антиоксиданты все чаще находят свое применение в лечении и профилактике социально-значимых заболеваний. В связи с этим поиск таких соединений является актуальной задачей.

Одним из таких соединений является сукцинат 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридиния (1), который широко применяется в терапии заболеваний сердечно-сосудистой системы на территории РФ под коммерческим названием мексидол. Нами было разработано производное соединения 1, обладающего способностью проявлять свойства донора монооксида азота (NO). Нами впервые была описана структура гибридного соединения нитроксисукцината 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридиния (соединение 2).

В работе были использованы культуры клеток: HepG2 (гепатоклеточная карцинома человека) и Vero (эпителиальные клетки почки африканской зеленой маргаритки). Цитотоксические свойства соединений изучали с помощью МТТ-теста. Исследование накопления внутриклеточных АФК проводили с использованием флуоресцентного красителя —DCFH-DA. Накопление внутриклеточного NO определяли с помощью флуоресцентного красителя DAF-FM DA.

Было показано, что цитотоксичность соединения 2 зависит от типа клеток. Так, для нормальных клеток Vero соединение 2 обладало более чем в 2 раза меньшей токсичностью, чем для опухолевых клеток HepG2. Новое соединение снижало образование АФК на 50%, в то время как при использовании соединения 1 максимальный эффект составил только 37%. Было показано, что соединение 2 существенно увеличивает содержание внутриклеточного NO в диапазоне концентраций 160-640 мкмоль·л⁻¹. Полученные данные показывают высокую перспективность соединения 2.

Работа была выполнена в рамках госзадания №124020500019-2.

**О связи последовательности диффузионных механизмов,
контролирующих подвижность нановключений жидкого Pb в
кристаллической Al матрице, с температурой**

Прокофьев С.И.
ИФТТ РАН, Черноголовка

Движение частиц в кристаллической матрице необходимо связано с разрушением и достройкой кристаллической решетки матрицы. Массоперенос атомов матрицы может контролироваться диффузией в объеме частиц, в объеме матрицы и по межфазной поверхности частица-матрица [1]. При этом, если анизотропия энергии межфазной границы достаточно мала, то массоперенос по ней осуществляется путем обычной атомной диффузии. В противном случае, при достаточно малом размере частицы на ее поверхности присутствуют фасетки, скорость роста и растворения которых контролирует подвижность частицы в целом. В принципе, она может контролироваться зарождением ступеней на поверхности фасетки [2, 3], атомной диффузией на поверхности фасетки [3], а также образованием ступени критической длины [4].

В данной работе представлены результаты, полученные на основе *in situ* ПЭМ исследований диффузии нановключений жидкого Pb диаметром от 9 нм до 48 нм в кристаллической Al матрице в интервале температуры шириной около 150К [4-6]. Формальное представление размерных зависимостей коэффициента диффузии включений D_p от их диаметра d в узких, шириной от 4К до 11К, температурных интервалах как $D_p \propto d^{-n}$, где n – положительное действительное число. Показано, что величина n уменьшается с ростом температуры, хотя и не монотонно. Это связано со сменой механизмов диффузии, контролирующих подвижность включений, а также, с некорректностью использования принятой зависимости $D_p(d)$ в случае ограниченных включений. Кроме того, переходу ограничения включений сопутствует связанный со сменой контролирующего механизма кинетический переход, который, возможно, имеет скачкообразный характер. В работе предпринята попытка связать последовательность механизмов, контролирующих подвижность включений, с температурой.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФТТ РАН

1. F.A. Nichols, 1969 J. Nucl. Mater. 30, 143.
2. Mullins WW, Rohrer GS, 2000 J. Am. Ceram. Soc. 83, 214.
3. Willertz LE, Shewmon PG, 1970 Metall. Trans. 1, 2217.
4. Prokofjev SI, Zhilin VM, Johnson E, et al., 2007 Def. Diff. Forum 264, 55.
5. Prokofjev S, Zhilin V, Johnson E, et al, 2005 Def. Diff. Forum 237-240 1072.
6. Johnson E, Steenstrup S, Levinsen M, et al., 2005 J. Mater. Sci. 40, 3115.

Влияние облучения ионами азота на структуру и электрохимические свойства нанокompозитов, осажденных из ускоренных ионов C_{60}

Пуха В.Е.¹, Укше А.Е.¹, Бельмесов А.А.¹, Кабачков Е.Н.^{1,2}, Ходос И.И.³

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. ИФТТ РАН, Черноголовка

3. ИПТМ РАН, Черноголовка

Использованию металлических биполярных пластин (БП) для топливных элементов препятствует недостаточная коррозионная стойкость металлов, как в окислительных, так и в восстановительных средах и высокое контактное сопротивление (КС) с углеродными материалами. Титан, обладая высокой коррозионной стойкостью проявляет неконтролируемый рост контактного сопротивления, связанный с нарастанием толщины окисла при работе топливной ячейки. Одно из возможных решений этой проблемы - применение проводящих защитных покрытий. Такими защитными покрытиями могут быть как TiN [1], так и хорошо проводящий углеродный нанокompозит (УНК) [2]. Низкоомные УНК, осажденные из пучка ускоренных ионов C_{60} , при температуре 300-400°C имеют матрицу из алмазоподобного (АП) углерода, внутри которой сформированы нанокристаллы графита.

В докладе представлены результаты исследования структуры, контактного сопротивления, параметров смачивания и электрохимических свойств, титановых БП после имплантации ионами азота, и после осаждения из ускоренных ионов C_{60} на этот слой углеродного покрытия. Имплантации и осаждения производились при одинаковой температуре (T_s) 200 и 300°C. Углеродные покрытия осаждались при облучении ионами азота с соотношением ионных токов C_{60} и азота 1:3 и 1:1. Состав и структура покрытий исследовалась методами РФЭС, ПЭМ и КР.

Показано, что облучение ионами азота со средней энергией ~ 7 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{16}$ ионов/см² при T_s 300°C приводит не только к распылению поверхностных слоев Ti (включая природный слой TiOx), но и образованию поверхностных слоев TiN за счет ионной имплантации. Ионное облучение азотом растущего углеродного покрытия формирует УНК структуры уже при T_s выше 200°C. Соотношение sp^2/sp^3 связей повышается с T_s , увеличивая проводимость покрытия. При $T_s=300^\circ\text{C}$ с углеродной бумагой КС составляет около 3 мОм·см². Коррозионный ток (I_{corr}) для испытаний на воздухе в трехэлектродной жидкостной ячейке, моделирующей работу электродов топливного элемента, составил $\sim 3 \times 10^{-9}$ А/см². Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

1. Yan Z. et al. //Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 4. – С. 454.

2. V.E. Pukha et al. // Vacuum. 2023. V. 218. P. 112643.

Установка для синхронизированной регистрации рентгеновского излучения и вторичного флуоресцентного излучения в монофотонном режиме при облучении образца рентгеновским излучением

*Егоров В.В.¹, Калинин А.П.², Родионов И.Д.^{3,4}, Родионов А.И.^{3,4},
Родионова И.П.^{3,4}*

1. ИКИ РАН, г. Москва. Москва
2. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
3. ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва
4. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

Рентгеновское излучение является средством воздействия на образец, по результатам которого далее делается заключения о свойствах исследуемого образца. Для изучения динамики процессов, происходящих в веществе образца, необходимо, кроме регистрации исходящих от образца рентгеновских квантов, проводить регистрацию вторичного оптического излучения, а также измерять время задержки последнего относительно времени прихода рентгеновского излучения. Поэтому во многих экспериментах по изучению воздействия рентгеновского излучения на вещество используются датчики рентгеновского излучения и оптического излучений. Интенсивность рассеянного образцом рентгеновского сигнала и вторичного флуоресцентного (оптического) излучения относительно невелика. Интенсивность же воздействия на исследуемый образец ограничена возможностью его разрушения. В этом случае использование высокочувствительных датчиков и, в частности, монофотонных датчиков рассеянного образцом рентгеновского и флуоресцентного оптического излучения является актуальным. Для реализации указанных измерений были созданы монофотонный датчик рентгеновского излучения, монофотонный датчик оптического излучения и измеритель временной задержки относительно внешнего синхросигнала. Была спроектирована и изготовлена установка, которая включала в себя датчики оптического и рентгеновского излучения, измеритель временной задержки относительно внешнего синхросигнала, рентгеновская трубка, сканирующий держатель исследуемого образца, блоки питания, электронику, управляющую ЭВМ.

Каталитическое воспламенения смесей дейтерий-монооксид углерода над поверхностью металлического родия при давлениях 1-2 атм

Трошин К.Я.¹, Рубцов Н.М.², Черныш В.И.², Шамшин И.О.¹, Калинин А.П.³,
Родионов А.И.^{1,4}, Родионов И.Д.^{1,4}, Родионова И.П.^{1,4}

1. ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва
2. ИСМАН им. А. Г. Мержанова РАН, г. Москва
3. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва ИКИ РАН, г. Москва
4. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

Работа посвящена экспериментальному исследованию горения смеси дейтерий – воздух над поверхностью Rh/Pd при давления 1-2 атм. Эксперименты проводились со стехиометрическими газовыми смесями (17%÷30% D₂ - 83%÷70% CO) - воздух над металлическим родием при давлении 1-2 атм и температуре в диапазоне 25-300⁰С. В экспериментах использовался нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, оснащенный съемными крышками и оптическим лейкосапфировым окном в одной из крышек. Точность измерений температуры составляла 0.3К. Регистрацию воспламенения и распространения пламени производили с помощью высокоскоростной камеры CasioExilim F1Pro с временным разрешением до 1200 кадров в секунду, чувствительной в спектральном диапазоне 420÷740 нм. Спектры пламени регистрировали двумя оптическими 4D-спектрометрами (гиперспектрометрами), чувствительными в области спектра 400 ÷ 1000 мкм и 900-1700 мкм. Установлено, что температурные зависимости нижнего предела каталитического воспламенения смесей D₂ + CO + воздух и H₂ + CO + воздух над поверхностью металлического родия при давлениях выше 1 атм близки в пределах погрешности эксперимента. Впервые получены видимый и инфракрасный спектры каталитического воспламенения смесей D₂-CO-воздух (рис.1).

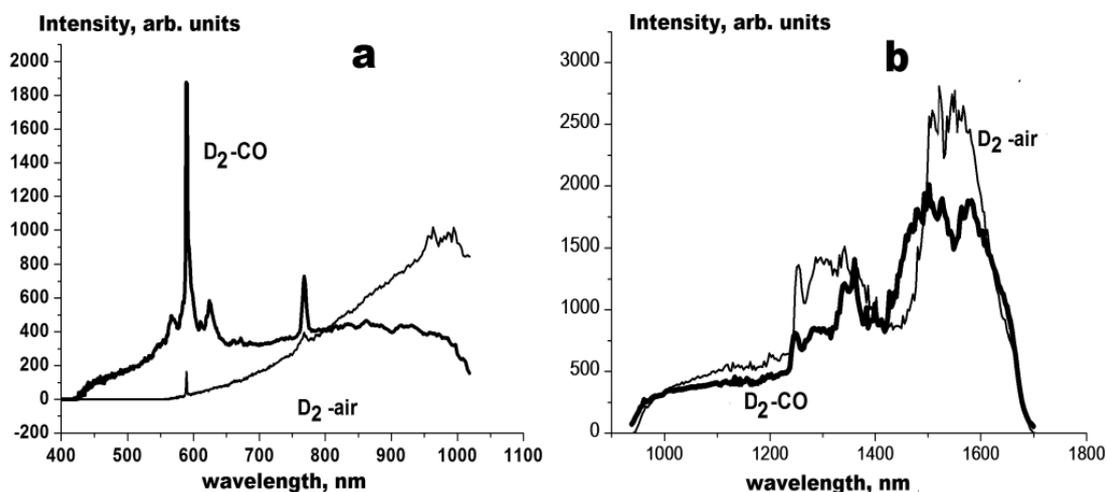


Рис. 1. Спектры излучения при горении стехиометрической смеси 30% D₂ – 70% CO – воздух (а) и смеси D₂ –воздух (б)

Новый P^* -монодентатный бициклоамидофосфитный лиганд каркасного типа

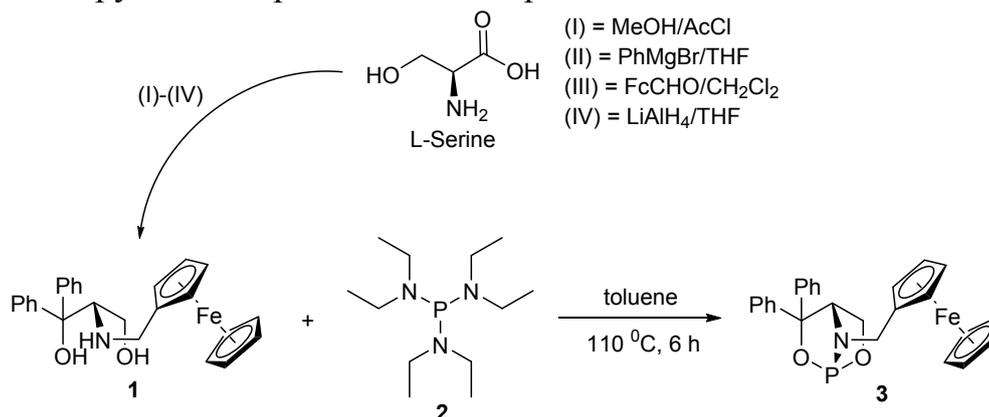
Рудь Е.С.¹, Чучелкин И.В.¹, Тафеенко В.А.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

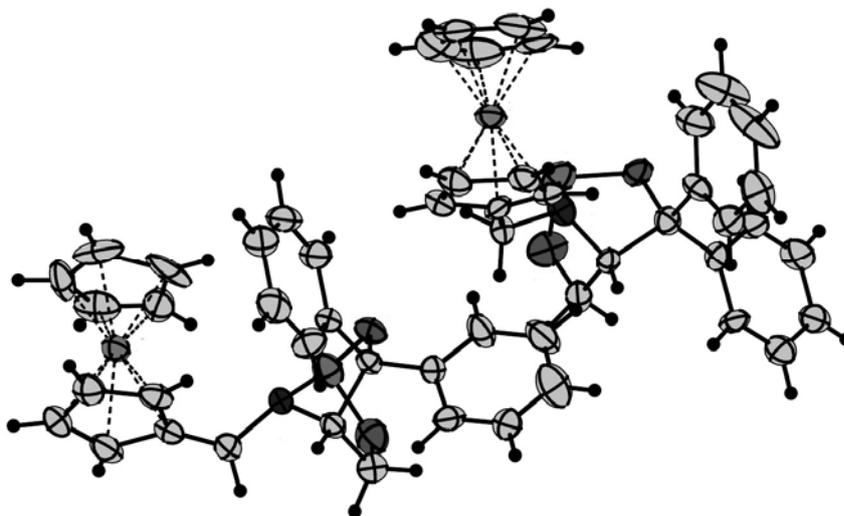
2. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Значительный вклад в координационную химию и асимметрический металлокомплексный катализ вносят хиральные P -монодентатные лиганды. Их обособленную и относительно немногочисленную группу составляют соединения с полициклическим каркасом. Представляется перспективным получение новых представителей каркасных фосфорсодержащих лигандов.

Прямым взаимодействием (2*S*)-2-(ферроцениламино)-1,1-дифенилпропан-1,3-диола (**1**) действием $P(\text{NEt}_2)_3$ (**2**) в кипящем толуоле получен новый P^* -монодентатный бициклический амидофосфит (**3**). Такая методика фосфорилирования не предусматривает использования оснований и агрессивных тригалогенидов фосфора, а в качестве единственного побочного продукта выделяется летучий HNEt_2 . В свою очередь, исходный аминокдиола (**1**) удобно синтезируется из продажного L-серина.



Его структура подтверждена методом РСА, а также данными ЯМР спектроскопии с использованием 2D методик.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-73-01172.

Влияние нарушения симметрии на дипольный момент перехода в возбужденных октупольных молекулах

Сипливый Н.Б., Иванов А.И.
ФГАОУ «ВолГУ», Волгоград

При фотовозбуждении симметричных квадрупольных и октупольных донорно-акцепторных молекул существует вероятность нарушения симметрии переносом заряда. В основном состоянии такие молекулы имеют нулевой дипольный момент, однако при нарушении симметрии электрический заряд между ветвями молекул распределяется неравномерно и возникает дипольный момент. В случае октупольной молекулы направление дипольного момента может принимать любое направление в плоскости молекулы и зависит от направления поляризации среды.

Имеющие большое двухфотонное сечение октупольные молекулы, могут найти применение в различных направлениях исследований, таких как разработка трехмерных наноструктур и различные отрасли медицины.

В качестве основы данной работы была использована, представленная ранее модель нарушения симметрии в возбужденных октупольных молекулах [1]. В рамках исследования было изучен процесс нарушения симметрии в октупольных молекулах с обратным порядком энергетических уровней, в этом случае возбужденный дублет меняется местами с полносимметричным возбужденным состоянием. Такие молекулы могут излучать фотон только при нарушении симметрии, которое происходит при полярности среды выше порогового значения. Аналогичная пороговая зависимость также наблюдается и в квадрупольных молекулах. Для обоих порядков возбужденных уровней были рассчитаны зависимости поведения дипольного момента перехода от величины и направления поляризации среды. Показано влияние термических флуктуации на величину дипольного момента перехода. Изучено влияние внешнего электрического поля на процесс нарушения симметрии и количественно оценена поляризуемость для типичных значений параметров октупольных молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>

[1] N.B. Siplivy, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys. 2023, **158**, P. 164301

Применение диффузионно-упорядоченной ЯМР-спектроскопии для оценки динамических параметров молекулы L-тирозина

Смирнов М.Л., Куприянова Г.С.
БФУ им. И. Канта, г. Калининград

Метод ЯМР является эффективным методом исследования механизмов взаимодействия молекулярных структур с наночастицами (НЧ) на основе их динамического поведения. В данной работе методом ^1H ЯМР DOSY были исследованы образцы водных растворов L-тирозина в присутствии (НЧ) золота Au и платины Pt сферической формы. Исследование коэффициентов диффузии образцов с концентрацией L-тирозина $C=0.01$ моль/л проводилось на ЯМР-спектрометре Bruker 500 при $T = 21$ °C. С целью изучения изменений структуры молекулы, вызванной влиянием НЧ, оценки гидродинамического радиуса (ГД) были сделаны на основе модели Стокса-Эйнштейна. Измерения кинематической вязкости образцов были выполнены с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,34 мм. Используя экспериментальные данные по коэффициенту диффузии и динамической вязкости, представленные в таблице, были рассчитаны гидродинамический радиус молекулы и ее время пространственной корреляции по формулам:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta_D D}, \quad \tau = \frac{4\pi\eta_D r^3}{3k_B T}$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, D – коэффициент диффузии, η_D – динамическая вязкость раствора, рассчитанная по экспериментальным данным кинематической вязкости, τ – время корреляции, r – гидродинамический радиус.

Результаты

показывают, что воздействие НЧ Pt и Au приводит к различным эффектам в молекулярной подвижности

	η_D ($[(10)]^{-6}$), м ² /с	D ($[(10)]^{-10}$), м ² /с	r , (Å)	τ , пс
L-тирозин	1,092	5,05	3,909	67,24
Тирозин + нчAu	1,133	5,11	3,722	60,24
Тирозин + нчPt	1,055	4,84	4,220	81,77

молекулы тирозина. В присутствии НЧ платины ГД-радиус увеличивается на ~8%, а при добавлении НЧ золота, наоборот, уменьшается на ~5%. Квантово-механические расчеты дают значение ГД-радиуса тирозина равное 4,36 Å, что значительно превышает полученные экспериментальные данные. Изменения найдены и для времен корреляции в присутствии НЧ: 10,5% уменьшение в присутствии НЧ золота и 21,6% увеличение в присутствии НЧ платины. Механизмы изменения подвижности и структуры молекулы тирозина в присутствии НЧ обсуждаются.

Конформационный анализ рибофлавина в растворах с учетом взаимодействия изоаллоксазина и рибитильной группы и определение влияния этого взаимодействия на параметры флуоресценции

Смолин А.Г.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Изоаллоксазин и присоединенная к нему рибитильная группа являются частью флавинов таких как рибофлавин (витамин В2), флавинадениндинуклеотид (ФАД) и др. Молекулы флавинов играют важную роль в обмене веществ в живых клетках и фотопроцессах (изоаллоксазин является хромофором). Экспериментально было показано, что характерные времена затухания флуоресценции достаточно сильно отличаются для нейтральной формы рибофлавина и нейтральной формы люмифлавина [1,2]. Люмифлавин не имеет рибитильной группы, но содержит изоаллоксазин. Это экспериментально демонстрирует влияние рибитильной группы на параметры флуоресценции в рибофлавине.

В работе впервые был осуществлен полный конформационный анализ нейтральной формы рибофлавина в воде и спиртах с учетом взаимодействия между рибитильной группой и изоаллоксазином. В *ab initio* расчетах учитывалось дисперсионное взаимодействие. Учет растворителя осуществлялся с помощью модели РСМ. Расчет электронной структуры конформеров осуществлялся методом теории функционала плотности. В результате расчетов было показано, что водородная связь может образовываться между изоаллоксазином и любым звеном рибитильной группы. Был определен конформер рибофлавина с минимальной энергией, которая примерно на 0.3 эВ меньше, чем энергия любого конформера без водородной связи. Этот конформер рибофлавина имеет водородную связь между рибитильной группой и изоаллоксазином при атоме азота кольца изоаллоксазина. Для конформеров рибофлавина с водородной связью процесс образования катионной формы рибофлавина в растворах был смоделирован с помощью *ab initio* расчета. Был обнаружен процесс передачи протона от молекулы гидроксония к атому кислорода рибитильной группы. В ходе этого процесса атом водорода, участвовавший в образовании водородной связи, оставался при атоме азота. Наличие водородных связей между рибитильной группой и изоаллоксазином было подтверждено расчетами для конформеров молекулы ФАД(2-) в водном растворе.

Список литературы:

- [1] A. Weigel, A. L. Dobryakov, M. Veiga, J. L. P. Lustres, J. Phys. Chem. A, 112, 12054-12065, 2008.
- [2] A. Tyagi, A. Penzkofer, J. Photochem. Photobiol. A, 215, 108-117, 2010.

Анализ времен затухания флуоресценции в конформерах NMNH(2-) в растворах на основе *ab initio* расчетов

Смолин А.Г.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Молекулы NMNH и NADH играют важную роль в обмене веществ в живых клетках. NMNH и NADH молекулы, содержат в своей структуре никотинамидное кольцо, из которого возможно детектирование сигнала флуоресценции экспериментальными методами на основе индуцированной флуоресценции. Сигнал флуоресценции в молекулах с никотинамидным кольцом хорошо описывается двумя экспонентами с двумя характерными временами, которые отличаются друг от друга примерно в два-три раза (зависит от раствора). Посвящено множество работ для определения механизма, отвечающего каждому характерному времени флуоресценции. Одна модель объясняла второе характерное время взаимодействием между никотинамидным кольцом и аденином для NADH. Но эта модель вступает в противоречие с экспериментами, где эти два времени детектируются в малых молекулах без аденина, например в NMNH. Вторая модель объясняла два характерных времени *cis* и *trans* конфигурациями никотинамидного кольца. Доказательство этой модели затруднялось тем, что для молекулы NMNH в водном растворе вклад в сигнал флуоресценции от экспоненты с большим характерным временем очень мал, хотя во многих растворах вклад двух экспонент в сигнал соизмерим для NMNH и других молекул.

Объяснению этого феномена для NMNH молекулы посвящена данная работа, которая доказывает *cis-trans* модель и однозначно определяет какой конфигурации соответствует каждое характерное время. NMNH молекула является удобным объектом для однозначной интерпретации посредством *ab initio* расчетов. Молекула NMNH имеет очень короткую цепочку, присоединенную к никотинамидному кольцу. Это сильно ограничивает число возможных конформеров NMNH. Для определения всех конформеров NMNH в растворах был осуществлен конформационный анализ с учетом дисперсионного взаимодействия и с учетом параметров растворов. Для молекулы NMNH в водном растворе были вычислены энергии для всех конформеров NMNH(2-) (молекула NMNH в воде дважды депротонирована). Показано, что в воде конформер NMNH(2-) с наименьшей энергией имеет водородную связь с амидной группой при *trans* конфигурации никотинамидного кольца. При этом все другие конформеры NMNH(2-) в воде имеют энергию на 0.42 эВ выше, что определяет доминирование одного конформера. Значительный вклад второй экспоненты для других растворов объясняется меньшей разницей в значениях энергии конформеров и неполным депротонированием фосфатной группы.

Монокристаллические ди- и триаммиакатные комплексы боргидрида магния: синтез, свойства и структура

Соловьев М.В.¹, Кравченко О.В.¹, Васильев В.П.¹, Зайцев А.А.¹, Шиховцев А.В.¹,
Добровольский Ю.А.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка
2. Центр водородной энергетики (ПАО АФК «Система»), г. Черноголовка

При использовании водорода в портативных устройствах наиболее многообещающим в настоящее время представляется химически связанное состояние в виде сложных гидридов, а боргидрид магния и его аммиакаты считаются наиболее перспективными.

Получены комплексы боргидрида магния с аммиаком состава $Mg(BH_4)_2 \times 2NH_3$ и $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$ в виде монокристаллов. При помощи РСА уточнена их структура (Рис. 1 и 2).

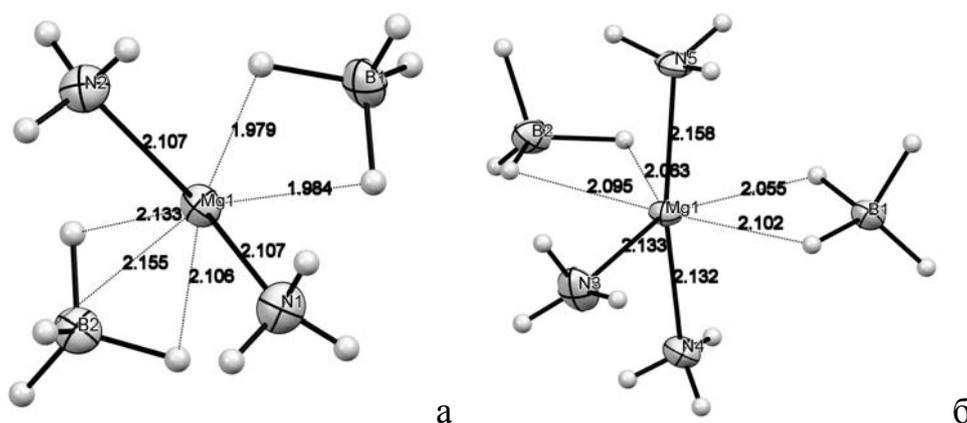


Рис. 1. а) Молекулярная структура $Mg(BH_4)_2 \times 2NH_3$ б) Молекулярная структура $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$

На основании монокристаллических данных были рассчитаны порошковые дифрактограммы для $Mg(BH_4)_2 \times 2NH_3$ и $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$. Согласно этим результатам, данные некоторых опубликованных работ, в которых $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$ позиционируется как индивидуальное вещество, содержат дополнительные рефлексы, хорошо согласующиеся с таковыми для $Mg(BH_4)_2 \times 6NH_3$ – исходного соединения для синтеза $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$.

При изучении процесса термоллиза индивидуального $Mg(BH_4)_2 \times 3NH_3$ методом ДСК-ТГА-МС установлено, что нагрев триаммиаката до температуры $600^\circ C$ приводит к выделению аммиака и водорода в мольном соотношении $H_2:NH_3 = 8:1$ с общим выходом H_2 в 12 мас. %.

Благодарности. Работа выполнена в рамках гос. задания (№ 124013000692-4).

Синтез и особенности термоллиза аммиакатов боргидрида магния

Соловьев М.В.¹, Кравченко О.В.¹, Васильев В.П.¹, Зайцев А.А.¹, Шиховцев А.В.¹,
Добровольский Ю.А.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. Центр водородной энергетики (ПАО АФК «Система»), г. Черноголовка

Массовому внедрению и реализации технологий основанных на водороде препятствует, в том числе, отсутствие экономически эффективных и безопасных способов хранения водорода. Потенциальными материалами пригодными для хранения водорода ранее рассматривались: вода, аммиак, гидразин, бораны, алюмогидриды, боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов, аммиакаты боргидридов металлов. Аммиакаты боргидрида магния являются перспективными материалами для создания портативных и автономных химических источников водорода термолитного типа (до 16.2 масс.% H₂), поскольку снижаются начальные температуры выделения водорода и общие энергозатраты за счет экзотермического взаимодействия N–H и B–H фрагментов в молекулах комплексов.

Систематическое исследование особенностей термического разложения и анализ выделяющихся газов показал, что температура десорбции газов возрастает с увеличением скорости нагревания образцов Mg(BH₄)₂(NH₃)_n (в интервале 5–20 К/мин изменение достигает 30 К), при этом, потеря массы, наоборот, незначительно снижается.

Обнаружено, что потеря массы образцов в случае ди- и триаммиаката БГМ превышает теоретическое содержание водорода (на 13.36 и 69.22%, соответственно). Данные масс-спектрометрии показывают, что эта потеря веса связана с выделением аммиака. Чистота водорода полученного термоллизом Mg(BH₄)₂(NH₃)_n составляет 98.98 и 90.54%, соответственно, для комплексов с *n* = 2 и 3 (скорость нагревания 20 К/мин). В случае моноаммиаката БГМ потеря массы меньше теоретически возможного значения на 15.37%.

В исследовании продемонстрировано, что состав продуктов термоллиза аммиакатов боргидрида магния зависит от скорости нагревания образцов, что подтверждается анализом конечных продуктов терморазложения. Были обнаружены металлический Mg, аморфный BN, H₂ и NH₃. Помимо этого, предположительно, образуются небольшие количества соединений состава [Mg–B–N], что подтверждается результатами РФЭС анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000692-4.

Свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ

*Старчак Е.Е., Гостев С.С., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г.,
Новокионова Л.А*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Цель настоящей работы – исследование влияния природы модифицирующей полимерной добавки на деформационно-прочностные характеристики и показатели текучести расплавов реакторных полимерных композиций (РПК) на основе СВМПЭ, полученных в процессе синтеза. В качестве компонентов РПК применяли ПЭВП с более низкой относительно СВМПЭ молекулярной массой ($M_w=160$ кг/моль, $M_w=48$ кг/моль) и различной шириной молекулярно-массового распределения, а также сополимеры этилена с гексеном-1 (СЭГ) с различным содержанием сомономера (6 и 8 мол.% гексена-1). Все РПК были получены непосредственно в процессе полимеризации, с применением двухстадийных последовательных процессов гомо-и сополимеризации этилена, а также в одностадийной полимеризации этилена в присутствии тандем катализаторов. Использовали металлоценовые и пост-металлоценовые прекатализаторы, активированные метилалюмоксаном. Все составляющие реакторных композиций СВМПЭ/ПЭВП имели достаточно близкие температуры плавления, которые варьировались в интервале 132-134 °С и высокую степень кристалличности, которая зависела от молекулярной массы полиэтилена, например степень кристалличности $\chi=52,5$ % для СВМПЭ с $M_w=1000$ кг/моль, 62,2 % для ПЭВП с $M_w=160$ кг/моль и $\chi=83$ % для ПЭВП с $M_w=48$ кг/моль. Сополимеры этилен/гексен-1, входящие в состав композиций СВМПЭ/СЭГ, имели более низкую степень кристалличности относительно СВМПЭ $\approx 20\%$. Исследованы теплофизические свойства, деформационно-прочностные характеристики и показатели текучести расплава РПК в зависимости от содержания и природы введенной в СВМПЭ модифицирующей полимерной составляющей. В работе показано влияние содержания и природы модифицирующей фракции на характер кривых напряжение-деформация полимерных композиций на основе СВМПЭ и их деформационно-прочностные свойства. Все исследуемые композиции на основе СВМПЭ, который не течет даже при нагрузке 21,6 кг и температуре 190 °С, проявляют повышенную относительно СВМПЭ способность расплава к течению. Композиции, содержащие 20-30 мас.% модифицирующей полимерной фракции, текут при нагрузках 10 и 5 кг. Таким образом, варьируя природу (структуру и молекулярную массу), а также содержание модифицирующего компонента, можно сохранить баланс между высокими деформационно-прочностными свойствами материалов на основе СВМПЭ и их способностью к перерабатываемости.

Работа выполнена при поддержке Гос. Задания № темы 0082-2019-0004

Четырехъядерный ацетат платины(2+) новый прекурсор для приготовления платиновых нанесенных катализаторов

Столяров И.П., Черкашина Н.В., Фатюшина Е.В.
ИОНХ РАН, Москва

Впервые попытка получения ацетата платины(2+) была предпринята в 1965 г. [1], но оказалось, что реакция часто протекает со взрывом, а единственный выделенный продукт представляет собой комплекс $Pt_4(NO)_2(OAc)_6$ [2]. Близкий по составу комплекс $Pt_3(NO_2)_2(OAc)_4$ был получен в ИОНХ реакцией $K_2Pt(NO_2)_4$ с $AcOH$ [3]. Известны способы получения олигомерного ацетата платины $[Pt(OAc)_2]_n$ из хлоридов платины реакцией обмена с ацетатом серебра [4,5]. Из продуктов реакции выделен с небольшим выходом и структурно охарактеризован кластер $Pt_4(OAc)_8$ [6]. В дальнейшем его получали только в качестве побочного продукта в различных реакциях [7]. Недоступность ацетата платины, способного легко восстанавливаться до металла и не содержащего каталитических ядов, усложняет приготовление нанесенных платиновых катализаторов. Тем не менее, в ИОНХ РАН были разработаны методы синтеза гетероядерных ацетатных комплексов платины(2+) из ацетатных платиновых синей (полимерных комплексов, содержащих $Pt(2+)$ и $Pt(3+)$), а также гидроксоплатинатов $MPt(OH)_6$ и уксусной кислоты [8, 9]. Гетероядерные комплексы оказались хорошими прекурсорами для приготовления биметаллических катализаторов для гидрирования, гидроочистки алкенов и для топливных элементов.

Недавно нами разработан удобный препаративный метод получения кластера $Pt_4(OAc)_8$ из нитрата $Pt(2+)$ и уксусной кислоты.

- [1] Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G., J.Chem.Soc., 1965, 3632-3640
- [2] Davidson J.M., Triggs C., Chemistry and industry (London), 1966, p.306
- [3] Л.А. Назарова, А.Г. Майорова, Г.И. Кузнецова, а.с. СССР №464596 (1975)
- [4] Wright D., Brit. Pat., № 1214552, 1970
- [5] Basato M., Biffis A., Martinati G., Tubaro C., Venzo A., Ganis P., Benetollo F., Inorg. Chim. Acta 2003, 355, 399-403
- [6] Carrondo M.A., Scapski A.C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 410-411; Acta Cryst. B34, 1978, 1857-1862
- [7] A.A. Markov, I.A. Yakushev, A.V. Churakov, V. R.Khrustalev, N.V. Cherkashina, I.P. Stolarov, A.E. Gekhman, M.N. Vargaftik, Mendeleev Communications, 2019, 29, p.489-491
- [8] Столяров И.П., Черкашина Н.В., Фатюшина Е.В. Патент РФ № 2647131С1 (2018)
- [9] Столяров И.П., Черкашина Н.В., Якушев И.А. и др., Журнал неорганической химии, 2020, т.65, №1, 507-513

Влияние деформации сжатия кристаллической решетки наночастицы никеля на скорость лимитирующую стадию окисления

Тастайбек Д.Т., Сарвадий С.Ю., Гатин А.К., Гришин М.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследовалось окисление различных участков поверхности отдельной наночастицы никеля в среде N_2O . Наночастицы синтезировали методом пропитки на поверхности химически инертного высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В качестве прекурсора был использован водный раствор нитрата никеля $Ni(NO_3)_2$ с концентрацией металла 2.5 мг/л. Окисление поверхности наночастиц проводилось при экспозиции в 500 Л при давлениях N_2O $p_1 = 10^{-7}$ торр и $p_2 = 10^{-6}$ торр. Было продемонстрировано, что взаимодействие наночастицы с подложкой из ВОПГ приводит к неравномерной деформации атомной решетки наночастицы. В результате этого устойчивость различных участков поверхности к окислению в N_2O возрастает по мере приближения к интерфейсу Ni/ВОПГ.

Скорость лимитирующая стадия в процессе окисления — это внедрение адатома кислорода в решетку никеля. Активным центром внедрения является колебательно-возбужденная группа из четырех атомов никеля, в щель между которыми с некоторой вероятностью проваливается атом кислорода. Характерное время релаксации такого центра сильно зависит от параметров атомной структуры наночастицы. При взаимодействии адатома кислорода с первым атомным слоем поверхности никеля заполнение разрыхляющей орбитали делает адсорбционный комплекс неустойчивым. Это позволяет использовать модель упругих шаров для описания процесса внедрения кислорода в первый атомный слой никеля. В рамках этой модели относительная деформация решетки была связана со скоростями возбуждения и релаксации активного центра и оценить относительное сжатие атомной решетки наночастицы никеля на графите. Оно составило $\xi = 0.4 \div 1.2$ %, что в точности соответствует известным экспериментальным данным.

Целью было рассмотреть устойчивость активного центра к внедрению адатома, поэтому данная модель построена в приближении малого заполнения поверхности адсорбатом и не учитывает зарядовые эффекты, связанные с образованием двойного электрического слоя. Кроме того, возбуждение активных центров может происходить в том числе и за счет соударения с молекулами газовой фазы. В условиях сверхвысокого вакуума эти процессы можно не учитывать, однако при более высоких давлениях и температурах они сильно усложняют модель.

Фотохимическое образование протонированной формы азагелицена фухроинолинового ряда в хлорсодержащих растворителях

Таможникова В.С.^{1,2}, Глебов Е.М.^{1,2}, Гривин В.П.², Ширинян В.З.³

1. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

3. ИОХ РАН, Москва

Люминесцентные азагелицены фухроинолинового ряда (рис.1) представляются перспективными в качестве лазерных сред и сенсоров на кислоты [1]. Их свойства в значительной степени определяются кислотно-основным равновесием. Для этих соединений характерна очень высокая фотостабильность в большинстве органических растворителей. Исключением являются хлорсодержащие растворители, для которых обнаружено фотохимическое образование протонированной формы. В данной работе исследован механизм этой реакции методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза.

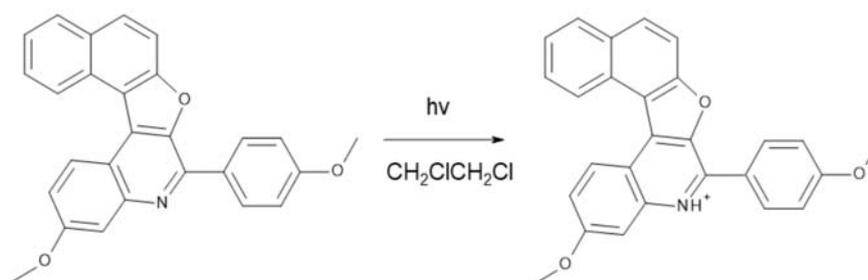
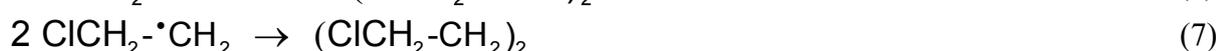


Рисунок 1. Протонирование типичного азагелицена под действием света в 1,2-дихлорэтано.

На основе полученных данных предложен механизм фотохимического протонирования (1-7).



Работа поддержана РНФ (грант № 23-13-00226).

[1] Balakhonov R.Y., Gaeva E.B.; Mekeda I.S.; Dolotov R.A.; Metelitsa A.V.; Shirinian V.Z. *Dyes Pigm.* **225** (2024)112032.

«Зеленый» синтез биоуглей из возобновляемого растительного сырья для комплексной очистки загрязнённых гидросистем

Тимиргалиев А.Н., Бураков А.Е., Бадин Д.А., Буракова И.В., Яркин В.О.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

Одной из наиболее распространенных проблем является загрязнение окружающей среды. Тяжелые металлы, производные нефтепродуктов и др. являются высокотоксичными загрязнителями среды, они не поддаются биологическому разложению и представляют угрозу для окружающей среды. Очистка промышленных сточных вод является актуальной задачей.

В данной работе были синтезированы материалы на основе возобновляемого растительного сырья методом гидротермальной карбонизации (ГТК), с последующей его карбонизацией и активацией. Для всех материалов определены сорбционные емкости по различным типам загрязнителей.

Таблица 1. Сорбционные свойства материалов.

Биоуголь	Синтез	Адсорбционная емкость, время сорбции
ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника	ГТК	Pb – 82,9 мг/г за t=60 мин; МС – 1481,8 мг/г за t=15 мин.
Карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника	ГТК/К	Pb – 108,6 мг/г за t=60 мин; МС – 1601,1 мг/г за t= 60 мин.
Карбонизированный и активированный 1:3 ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника	ГТК/К/А	Pb – 92,1 мг/г за t= 30 мин; МС – 1687,3 мг/г за t= 15 мин.
ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена	ГТК/ОГ	Pb – 168,9 мг/г за t= 60 мин; МС – 1920,3 мг/г за t= 15 мин.
Карбонизированный ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена	ГТК/ОГ/К	Pb – 148,3 мг/г за t= 60 мин; МС – 2283 мг/г за t= 60 мин.
Карбонизированный и активированный 1:3 ГТК-биоуголь из шрота подсолнечника с оксидом графена	ГТК/ОГ/К/А	Pb – 132,1 мг/г за t= 60 мин; МС – 2301,2 мг/г за t= 60 мин.

Таким образом, в рамках исследований была получена линейка сорбционных материалов из растительного сырья. Все образцы проявляли высокую сорбционную емкость по отношению к различным типам загрязнителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

Безрастворное формование композиционных материалов на основе реакторного порошка СВМПЭ и углеродных наполнителей различной морфологии

Тикунова Е.П.¹, Куркин Т.С.¹, Голубев Е.К.^{1,2}, Лебедев О.В.¹, Озерин А.Н.¹

1. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данном сообщении будут обсуждаться особенности безрастворного формования композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и углеродных наполнителей с различной морфологией частиц: глобулярного электротехнического углерода (ТУ), многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) с различным характеристическим отношением, двустенных углеродных нанотрубок (ДСУНТ), одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) и наноалмазной шихты (НАШ). Будет представлена комбинированная методика получения таких композитов, основанная на совместной ультразвуковой обработки реакторных порошков СВМПЭ и порошков наполнителей, с последующей их компактизацией. Будет показано, что полученные компактированные смеси СВМПЭ с наноразмерными частицами различного типа и различным их содержанием в объеме композитов могут быть подвергнуты деформации в условиях, схожих с условиями однородного сдвига, с получением ориентированного упрочненного образца. Это достигается посредством пропускания пластин композитов через зазор между вращающимися валками, нагретыми до 140°C, с получением ориентированных пленок.

Также будут представлены результаты, полученные в цикле исследований по сопоставлению влияния деформации в условиях однородного сдвига на нагретых валках и одноосной деформации на нагретой до 140°C поверхности. Для этого образцы, деформированные на валках до различной начальной кратности вытяжки, одноосно дотягивались до различных конечных кратностей вытяжки, после чего измерялись механические и электрофизические характеристики полученных ориентированных образцов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что одноосная вытяжка является эквивалентным методом ориентационного упрочнения композитных материалов на основе СВМПЭ, при условии, что предварительной деформации в условиях однородного сдвига достаточно для преодоления барьера хрупкого разрушения материала, после которого появляется возможность одноосной ориентационной вытяжки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00359).

Адиабатический дискретный рэтчет-эффект ротора в N -ямном потенциале заторможенного вращения

Шапочкина И.В.¹, Розенбаум В.М.¹, Трахтенберг Л.И.²

1. Белорусский государственный университет, Минск
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Рассматривается азимутальное прыжковое движение полярного ротора с дипольным моментом μ в периодическом N -ямном потенциале заторможенного вращения под действием адиабатических симметричных дихотомных флуктуаций внешнего электрического поля $\pm E$ с периодом τ . Получено общее выражение для средней угловой скорости однонаправленного дискретного вращения Ω как функции направления приложенного поля φ_E и отношения $\varepsilon = \mu E/k_B T$ энергии взаимодействия ротора с электрическим полем к тепловой энергии [1]. Анализ симметрии полученного выражения показывает, что рэтчет-эффект невозможен при нечетном N , а также при ориентациях поля $\varphi_E = 0, \pi/N$, совпадающих с осями ям и барьеров потенциала с четными N . С квадратичной точностью по $\varepsilon \ll 1$ рэтчет-эффект также отсутствует и при $N > 2$. При четных N и $\varphi_E = \pi/(2N)$ абсолютное значение средней угловой скорости пропорционально ε^N при $\varepsilon \ll 1$ и стремится к $2\pi/\tau$ при $\varepsilon/N^2 \gg 1$. На рис. 1 и 2 представлены графические зависимости $\Lambda \equiv (\tau/2\pi)\Omega(\varepsilon, \varphi_E)$ при $N = 2, 4, 6, 8$.

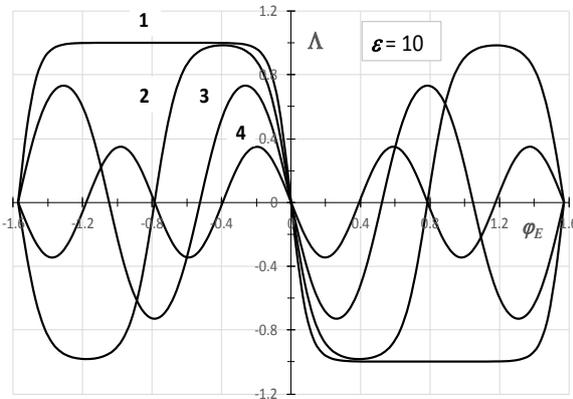


Рис.1. Зависимости средней угловой скорости Λ от угла φ_E (в радианах), рассчитанные при $\varepsilon = 10$ и $N = 2, 4, 6, 8$ (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно).

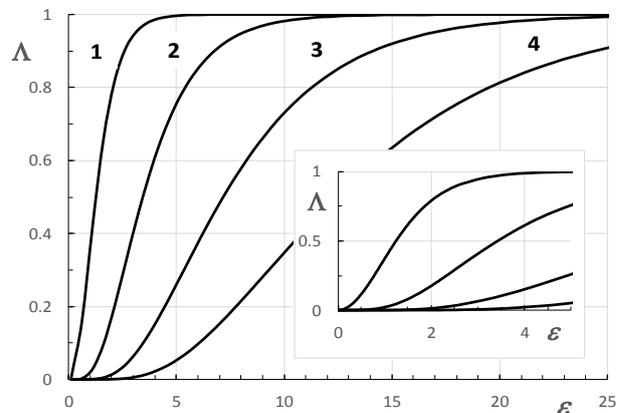


Рис.2. Зависимость средней угловой скорости Λ от параметра ε при $\varphi_E = \pi/(2N)$ и $N = 2, 4, 6, 8$ (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500071-0).

1. I.V. Shapochkina, V.M. Rozenbaum, *Nonlinear Phenomena in Complex Systems* **27**, No 2 (2024) (in press).

Применение сонотриболюминесценции для определения ароматических соединений в нефтепродуктах

Панова Н.А., Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

Сонотриболюминесценция (СТЛ) – свечение, возникающее при ультразвуковом воздействии на суспензии [1, 2], представляет практический интерес для разработки новых люминесцентных приложений, особенно в аспекте развития и расширения возможностей аналитической химии. Например, для определения молекул ароматических углеводородов в составе различных нефтепродуктов. В связи с этим в данной работе проведены исследования СТЛ суспензий из кристаллов сульфатов Tb(III) и Eu(III) в гептане с содержанием товарного бензина и в коммерческом додекане для выявления закономерностей акустического воздействия, концентрационных зависимостей интенсивностей свечения аренов и состава эмиттеров СТЛ.

В спектрах СТЛ суспензий в гептане содержащих от 0,05 до 2 % коммерческого бензина регистрируются интенсивные полосы флуоресценции молекул бензола, толуола и ксилола в УФ области с максимумами при 285-295 нм. Увеличение концентрации бензина приводит к росту интенсивности молекул полиароматических углеводородов (ПАУ), полосы соответствующие свечению бензолу, толуолу и ксилолам заметно снижаются [3, 4]. Рост интенсивности свечения ПАУ с последующим подавлением свечения простых аренов объясняется высокоэффективным переносом энергии возбуждения от молекул бензола, толуола, ксилола на молекулы ПАУ. При СТЛ суспензий сульфата европия(III) в коммерческом додекане в УФ области регистрируется интенсивная полоса с максимумом 290 нм, свидетельствующая о присутствии простых аренов. Полученные результаты предопределяют возможность использования явления СТЛ для разработки люминесцентных методов обнаружения и контроля над содержанием молекул простых аренов и ПАУ в жидкостных системах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20002.

1. Шарипов Г.Л., и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35 (10) С. 25.
2. Tukhbatullin A.A. et al. // Ultrasonic. Sonochem. 2019, V.50, P. 251.
3. Tukhbatullin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 289. P. 110973.
4. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. // Applied Spectroscopy. 2022. V. 76. P. 1216.

О влиянии структурно-размерных параметров заполнителей $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ на характеристики пористых керамических материалов на их основе

Уваров В.И., Капустин Р.Д., Кириллов А.О.
ИСМАН, г. Черноголовка

Создание порошковых смесей оптимального гранулометрического состава для синтеза и подбор рецептур спекающих добавок являются определяющими факторами получения пористых керамических материалов с требуемыми характеристиками. Сопутствующим направлением является разработка методов, обеспечивающих минимизацию температур синтеза и повышения его энергоэффективности.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств пористых проницаемых керамических материалов на основе заполнителей $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ с различными характерными размерами частиц от 25 до 250 мкм. Материалы на их основе обладают медианным размером пор от 4 до 40 мкм и могут применяться для изготовления высокоэффективных фильтров или каталитических конвертеров для дегидрирования углеводородов и др.

Цель работы - исследование влияния морфологии заполнителей на параметры порового пространства керамических материалов для возможности прогнозирования и обеспечения заданных структурно-размерных и физико-механических свойств мембран на их основе.

Для обеспечения энергоэффективного спекания высокопористых керамических мембран на основе тугоплавкого заполнителя $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ применялось комбинирование методов компактирования и термохимического синтеза, обеспечившее оптимальные физико-механические характеристики материалов.

Методом ртутной порометрии было выявлено, что открытая пористость всех синтезированных пористых керамических материалах от 30% до 50%, при этом медианные размеры пор уменьшаются с 41807 до 4733 нм монодирекционально уменьшению размеров характерных частиц заполнителей. Изменение размеров пор, рассчитанных на основе скоростей расхода воздуха, равно как и эквивалентных гидравлических диаметров поровых каналов, симбатны результатам ртутной порометрии и монодирекциональны уменьшению размеров частиц заполнителей.

Выявлены зависимости характеристик порового пространства керамических материалов от морфологии заполнителей. Полученные результаты позволяют эффективно регулировать параметры порового пространства при создании функциональной жаростойкой керамики с высокой открытой пористостью для процессов фильтрации или катализа.

Благодарности:

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

Применение методов ИК Фурье спектроскопии и комбинационного рассеяния света для исследования структуры сывороточного альбумина в растворах и пленках

Федотова Е.В., Пастон С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

В настоящее время активно разрабатываются методы диагностики различных заболеваний, основанные на измерении колебательных спектров различных биологических образцов: крови (сыворотки крови), волос, кожи и др. с последующим анализом структуры биомолекул [1,2]. ИК Фурье спектроскопия и комбинационное рассеяние (КР) света имеют ряд преимуществ, важных для применения при массовом скрининге. Это неинвазивность, быстрая регистрация и высокая информативность спектра, использование как жидких, так и твердых образцов, возможность исследования многокомпонентных систем и сложных структур. Спектроскопическое исследование биожидкостей проводится методами рассеяния, пропускания или НПВО и часто включает предварительное разбавление или выпаривание образцов [2]. Поскольку обычно анализ основан главным образом на спектральных особенностях белков, важно учитывать изменения структуры и спектральных параметров белков при изменении активности воды. Настоящая работа посвящена сравнению ИК- и КР-спектров бычьего сывороточного альбумина (БСА) в растворах и высушенных пленках с целью анализа влияния содержания воды и одновалентных ионов на конформационные параметры белка.

В полученных спектрах была проведена деконволюция полосы Амид I, что позволило определить содержание основных форм вторичной структуры белка; результаты согласуются с литературными данными для нативного БСА как в бессолевых условиях, так и в присутствии NaCl. По данным спектроскопии КР, в пленках, содержащих NaCl, гидрофобные аминокислотные остатки меньше контактируют с водой, что свидетельствует о более близкой к нативной глобулярной структуре белка в этих условиях.

Часть исследований проведена с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ "Оптические и лазерные методы исследования вещества".

[1] Mankova A.A., Cherkasova O.P., Lazareva E.N. et al. *Opt. Spectrosc.* 128 (2020) 964–971.

[2] Cameron J.M., Butler H.J., Palmer D.S., Baker M.J. *J. Biophotonics* (2018) 11:e201700299.

Резонансные эффекты в процессах нарушения симметрии возбужденного состояния молекулярных диад

Феськов С.В., Антипов И.Ф., Иванов А.И.

ФГАОУ «Волгоградский государственный университет», Волгоград

Молекулярные агрегаты, образованные из нескольких ковалентно связанных хромофоров, представляют интерес в связи с перспективами использования в качестве компонентов ряда оптоэлектронных устройств, таких, например, как устройства органической фотовольтаики и нелинейной оптики. Мультихромофорные агрегаты позволяют значительно повысить чувствительность оптоэлектронного устройства, однако их использование может приводить к появлению в системе конкурирующих процессов, способных снижать эффективность фотохимического преобразования энергии.

В данной работе исследуется влияние межхромофорных взаимодействий и взаимодействий со средой на фотохимические процессы в симметричных молекулярных диадах. Разработана математическая модель нарушения симметрии возбужденного состояния по механизму внутримолекулярного переноса заряда между двумя ветвями диады [1,2]. Модель включает два локально возбужденных и два цвиттер-ионных состояния системы, учитывает кулоновское взаимодействие между зарядами двух хромофоров, электрон-колебательные взаимодействия, и взаимодействие дипольного момента диады в состоянии с нарушенной симметрией с поляризацией среды.

Анализ модели показывает, что нарушение симметрии возбужденного состояния носит пороговый характер, то есть возникает только в случаях, когда интенсивность электрон-колебательных взаимодействий и взаимодействий с растворителем превышает некоторое критическое значение [1]. Исследована зависимость критического значения от параметров модели, показано понижение этой величины до нуля при вырождении соответствующих энергетических уровней диады.

Эффект вырождения проявляется также в необычных зависимостях параметра диссимметрии возбужденного состояния от модельных параметров системы, которые имеют ярко выраженный резонансный характер. Исследована форма резонансных кривых, показана их зависимость от величин электронных связей и энергетического зазора между локально возбужденными и цвиттер-ионными состояниями. Обсуждаются возможности использования найденных резонансных эффектов для управления фотореакциями в молекулярных диадах.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>)

[1] I.F. Antipov, A.I. Ivanov // J. Chem. Phys. 2022, **157**, P. 224104.

[2] A.I. Ivanov // J. Photochem. Photobiol. C. 2024, **58**, P. 100651.

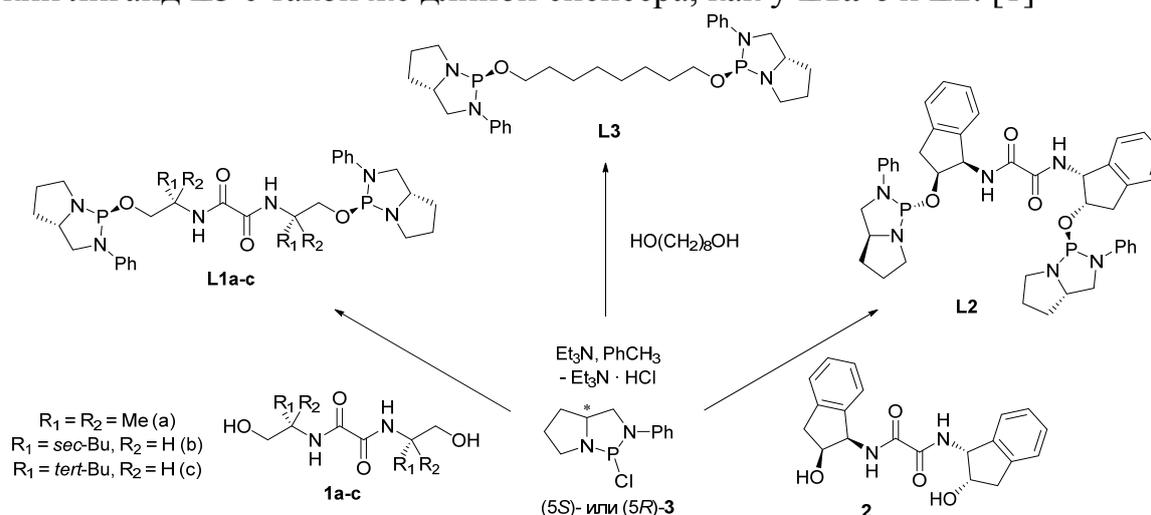
Использование бисдиамидофосфитов на основе оксаламидов в Rh-катализируемом гидрировании

Фирсин И.Д.¹, Ширяев А.А.²

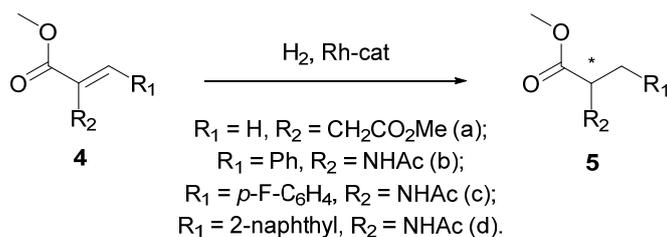
1. РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

2. РязГМУ имени И.П. Павлова, Рязань

Новые бисдиамидофосфиты **L1a-c** и **L2** были получены реакцией диолов **1a-c** или **2** с фосфорилирующим реагентом **3** в присутствии избытка Et₃N в среде толуола. Для сравнительных целей был синтезирован более конформационно гибкий лиганд **L3** с такой же длиной спейсера, как у **L1a-c** и **L2**. [1]



Лиганды **L1a-c**, **L2**, **L3** были протестированы в Rh-катализируемом энантиоселективном гидрировании прохиральных метиловых эфиров ненасыщенных кислот **4a-d**. С использованием полученных лигандов достигнуто до >99% *ee* при количественной конверсии.



Продукт реакции	5a		5b		5c		5d	
	Конверсия, %	<i>ee</i> , %						
L1a	92	> 99 (<i>S</i>)	100	> 99 (<i>R</i>)	100	> 99 (<i>R</i>)	100	> 99 (<i>R</i>)
L1b	81	94 (<i>S</i>)	100	90 (<i>R</i>)	100	92 (<i>R</i>)	100	94 (<i>R</i>)
L1c	88	> 99 (<i>S</i>)	100	98 (<i>R</i>)	100	96 (<i>R</i>)	100	94 (<i>R</i>)
L2	94	87 (<i>S</i>)	100	90 (<i>R</i>)	100	91 (<i>R</i>)	100	91 (<i>R</i>)
L3	99	94 (<i>S</i>)	100	85 (<i>R</i>)	100	95 (<i>R</i>)	100	93 (<i>R</i>)

1. K.N. Gavrillov and etc., Oxalamide-based bisdiamidophosphites: synthesis, coordination, and application in asymmetric metalocatalysis // Org. Chem. Front.. - 2019. - №6. - С. 1637-1648.

Стереоконплексные гидрогели на основе блок-сополимеров лактида и этиленгликоля

Фомина Ю.С.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Гидрогели – это дисперсные системы, состоящие из воды и трехмерной сетки высокомолекулярного соединения, которая может формироваться за счет физических (водородных связей, гидрофобных взаимодействий и т. д.) или химических сшивок. Главным преимуществом обратимых физически сшитых гидрогелей является отсутствие потенциально токсичных сшивающих агентов. При этом к существенным недостаткам можно отнести невысокие механические характеристики вследствие более слабых взаимодействий, удерживающих полимерную матрицу, и возможной эволюции структуры сетки во времени. Для потенциальных биомедицинских применений важно настраивать физико-механические свойства в широком диапазоне, что возможно за счет со-кристаллизации стереоизомерных полимерных цепей в процессе образования гидрогеля. Формирование таких стереоконплексных структур существенно улучшает механические свойства, термостабильность, устойчивость к гидролитическому разложению материалов и др.

В настоящей работе была синтезирована серия энантиомерных блок-сополимеров лактида и этиленгликоля с различным соотношением гидрофильного и гидрофобного блоков (0,5:1; 1:1; 1,5:1). Полимеризацию проводили в растворе толуола при температуре 130 °С в присутствии катализатора 2-этилгексаноата олова (II). На основе данной серии были получены гидрогелевые материалы методом ухудшения качества растворителя. При замене органической фазы на водную происходит агрегация гидрофобного блока PLA и формируется гидрогелевая сетка за счет мостиковых цепей PEG.

Ранее в нашем исследовании было установлено, что кристалличность блока полилактида существенно влияет на структуру и механические характеристики гидрогелей [1]. Модули упругости для гидрогелевых материалов на основе блок-сополимеров с аморфным гидрофобным блоком на порядок уступают таковым с кристаллическим. Установлено, что эффект от формирования стереоконплексных кристаллитов позволяет достигать модулей упругости свыше 100 кПа при сравнительно невысоких степенях полимеризации блок-сополимеров.

Работа выполнена в рамках соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидии № 075-15-2023-324 от 21 февраля 2023 г.

Список литературы

1. Загоскин Ю.Д., Григорьев Т.Е., Крашенинников С.В. и др. Доклады академии наук. 2019. Т. 486, № 4. С. 433–436.

Термогравиметрический анализ разложения водоросли *Saccharina japonica*

Цветков М.В.¹, Зайченко А.Ю.¹, Подлесный Д.Н.¹, Глухов А.А.¹,
Цветкова Ю.Ю.¹, Салганский Е.А.¹, Латковская Е.М.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. ФГБОУ ВО СахГУ, Южно-Сахалинск

Процессы термохимической конверсии, такие как прямое сжигание, газификация, пиролиз, торрефикация и ожижение, играют решающую роль в эффективном и долгосрочном использовании биомассы. Эти процессы обеспечивают универсальность, позволяя получать разнообразные формы биоэнергии и биопродуктов. *Saccharina japonica* – вид бурых водорослей, известный своей способностью производить и запасать большое количество углеродных материалов благодаря своим впечатляющим размерам и скорости роста, который можно рассматривать как возобновляемый источник энергии.

Цель работы – определение параметров термического разложения водоросли *Saccharina japonica* при её пиролизе и газификации.

ДТГ-кривая в воздушной атмосфере имела три обширных пика между 30 и 700°C: 276°C, 330°C и 532°C. На ДТГ-кривой в атмосфере гелия наблюдали аналогичные пики: 271 и 324°C. Однако максимум пиков смещен влево и при температуре выше 500°C пик отсутствует. Первый и второй пики между 250–350°C соответствуют разложению углеводов (альгиновая кислота, маннит, фукоидан и ламинарин), тогда как третий пик между 500–550°C связан с выгоранием белков и липидов.

Термогравиметрические кривые позволяют рассчитать количество золы и угля при различных температурах. Например, при 700°C зольность составляет 7.86%, количество полукокса – 16.45%. Элементный состав водоросли *Saccharina japonica* (на обеззоленную массу): С – 39.82%, Н – 4.99%, N – 1.21%, S – 1.04%, О (по разнице) – 45.08%. Низшая теплота сгорания водоросли равна 13.85 МДж/кг.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания FFSG-2024-0016 (№ государственной регистрации 124020500064-2) и темы № FFFF-2024-0004.

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН <https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>.

Термодинамический анализ конверсии смеси кислых газов и природного газа с получением синтез-газа

*Цветкова Ю.Ю., Подлесный Д.Н., Зайченко А.Ю., Салганская М.В.,
Кислов В.М., Цветков М.В., Салганский Е.А.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка*

Сероводород считается одним из наиболее токсичных и агрессивных газов, присутствуя в сыром природном газе, нефтяных скважинах и угольных пластах, причём концентрация H_2S может достигать 30%. Кроме того, сероводород является важным побочным продуктом в различных перерабатывающих отраслях: нефтепереработка, газификация угля, сжигание биомассы, очистка биогаза и др. В настоящее время процесс Клауса остается основным методом для очистки кислых газов с получением серы. Однако в процессе Клауса не преобразуются углеродсодержащие газы (моно- и диоксид углерода), поэтому необходимо изучить альтернативные способы утилизации промышленных кислых газов. Одним из путей преобразования кислых газов является их высокотемпературная конверсия в синтез газ с добавлением природного газа.

Целью работы является термодинамическая оценка условий получения синтез-газа при некаталитической конверсии смеси кислых газов с метаном при атмосферном давлении.

Исследованы режимы воздушной конверсии смеси сероводород, углекислый газ и метан в диапазоне температур от 1000 до 1600°C с помощью программного комплекса TERRA. Рассмотрены модельные составы с различным содержанием сероводорода ($\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}=1:1$ и $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}=1:2$) при стехиометрическом коэффициенте избытка топлива (φ) равном от 4 до 10. Показано, что высокая температура способствует образованию синтез-газа. Максимальная степень конверсии сероводорода при воздушной конверсии рассматриваемых смесей (при $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}=1:2$) достигает 83,9% для сероводорода при $\varphi=4$ и максимальной рассматриваемой температуре (1600°C). Высокое производство синтез-газа и регулирование H_2/CO могут быть реализованы в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4-\text{CO}_2$, что может иметь большое практическое значение в промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение от 24.04.2024 № 075-15-2024-543.

Синтез и исследование свойств монокристаллических монозеренных порошков BaZrS_3 —новых полупроводниковых соединений со структурой перовскита

Чикин Ф.К.^{1,2}, Гапанович М.В.^{1,2}, Рабенюк Е.В.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

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

В данной работе исследовано влияние синтеза на фазовый состав, оптические и электрофизические свойства монокристаллических монозеренных порошков BaZrS_3 . Данные материалы имеют структуру перовскита и более стабильны, чем их органические аналоги, применяемые для создания солнечных элементов [1]

В качестве прекурсоров использовали сульфиды BaS и ZrS_2 , флюсом был KI или CsI . Синтез проводился в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом, при $T=1000$ °С в течение 100 или 300 ч. После синтеза содержимое умпул промывали дистиллированной водой и высушивали под вакуумом.

Исследование полученных образцов методом РФА (PANalytical Aeris, излучение Cu-K_α) показало, что при времени синтеза $t=100$ ч образцы неоднородны, тогда как при увеличении времени до 300 ч примесные фазы исчезают. Анализ образцов методом оптической микроскопии (микроскоп Levenhuk с цифровой камерой DCM-500) показал, что образцы состоят из конгломератов или отдельных зерен со средним диаметром около 50 мкм, имеющих искаженную кубооктаэдрическую форму. При этом ширина их запрещенной зоны, определенная из спектров отражения (Shimadzu UV-3101PC) была $E_g=1.74$ эВ.

Исследование времен жизни фотогенерированных тока в полученных порошках методом СВЧ-фотопроводимости (36 ГГц) показало, что в образцах, синтезированных без флюса данные времена меньше 5 нс (разрешающее время установки), тогда как для образцов, синтезированных с использованием флюса CsI и времени отжига 300 ч наблюдалась двухкомпонентные спады с временами «быстрой» и «медленной» компонент 5 и 850 нс соответственно. Полученные времена значительно выше, чем описано в литературе для поликристаллических порошков и пленок BaZrS_3 [2].

Работа выполнена по теме гос. задания № 124013000686-3с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц

1. A. Bati, Y. Zhong, P. Burn, et. al., Communications Materials 4, 2 (2023).

2. R. Yang, A. Jess, C. Fai, et. al., Journal of the American Chemical Society 144, 15928-15931 (2022).

Квантово-химическое моделирование механизма образования тримеров 1,3-циклопентадиена

Донченко Н.А., Шамсиев Р.С.

ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва

1,3-Циклопентадиен (ЦПД) – циклический диен, являющийся распространенным реагентом в реакциях циклоприсоединения. Продуктами реакции димеризации ЦПД, протекающей как [4+2]-циклоприсоединение, являются экзо- и эндо-дициклопентадиен (ДЦПД). В реакции циклоприсоединения ЦПД к ДЦПД гипотетически возможно образование 16 тримеров циклопентадиена (ТЦПД) различного строения, однако экспериментально обнаружены только 5 тримеров. Строение ТЦПД зависит от ориентации молекулы ЦПД, стереостроения молекулы ДЦПД и регионаправления их взаимодействия, т.к. в реакцию может быть вовлечена двойная связь как норборненового (НБ), так и циклопентенового (ЦП) фрагментов молекулы ДЦПД.

В работе проведено квантово-химическое моделирование (DFT-PBE0/сс-рVTZ) образования всех возможных тримеров в реакциях [4+2]-циклоприсоединения ЦПД к (экзо/эндо)-ДЦПД. Согласно расчетам, экспериментально наблюдаемые тримеры являются наиболее термодинамически стабильными изомерами ($\Delta G_{298} = -21.3 \dots -37.3$ кДж/моль). Для всех тримеров были рассчитаны энергии напряжения циклов, которые находятся в интервале 159-249 кДж/моль. Практически во всех случаях образование тримеров присоединением ЦПД к НБ-фрагменту ДЦПД приводит к меньшим напряжениям циклов. Наименьшее напряжение циклов имеют тримеры, образованные экзо-присоединением CPD к НБ-фрагменту экзо-DCPD, а наибольшее напряжение тримеры, образованные эндо-присоединением CPD к НБ-фрагменту эндо-DCPD. Вычисленные энергии напряжения циклов коррелируют с энтальпией реакции образования тримеров.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №23-73-00123.

Анализ применимости теоретических распределений для экспериментальных данных по прочности единичных филаментов параарамидных волокон

Шебанов М.С.¹, Иванов В.Б.¹, Бова В.Г.², Шиянова Л.Б.²

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. АО НПП «Термотекс», Хотьково

Применимость конкретного теоретического непрерывного распределения для аппроксимации экспериментальных данных по прочности волокон - наполнителей конструкционных композиционных материалов имеет большое практическое значение. Это важно и для анализа технологических режимов получения волокна, и для прогноза отклика композиционного материала на внешние воздействия различной природы. В частности, параметры распределения Вейбулла для модуля используются при анализе процессов разрушения композиционных материалов [1-3], а также при определении прочности при сдвиге в слое на границе матрица/волокно [4,5]. В нашей работе в качестве основных характеристик использовали критерии согласия выбранного теоретического распределения и экспериментальных данных (выборки) непараметрической статистики. Эти критерии не зависят от конкретного теоретического распределения и поэтому могут служить для сравнительных оценок применимости разных теоретических распределений.

Цель работы – показать корректность использования того или иного непрерывного распределения для аппроксимации экспериментальных данных. Объектами исследования служили единичные филаменты араамидных волокон Русар С (производства АО НПП «Термотекс» Россия) и Тапаран (производства Yantai Taihu Advanced Materials Co. Китай). Измерения прочности единичных филаментов проводили на разрывной машине Favigraph на зажимной длине 20 мм при скорости растяжения 5 см/мин.

Проверялась гипотеза согласия экспериментальных данных с теоретическими распределениями (нормальное распределение, логарифмически нормальное распределение, трехпараметрическое распределение Вейбула и двухпараметрическое распределение Вейбула) согласно критериям Смирнова, Колмогорова, Крамера-Мизеса-Смирнова и Андерсона-Дарлинга.

Показано, что гипотеза согласия экспериментальных данных и теоретического распределения не отвергается для всех исследуемых распределений.

Предпочтительным распределением для прочности филаментов волокна Русар С является логарифмически нормальное, а для волокна Тапаран двухпараметрическое распределение Вейбула.

Значение параметра сдвига распределения Вейбулла указывает на более высокую вероятность разрушения волокна Тапаран при возрастании механических напряжений, чем волокна Русар С.

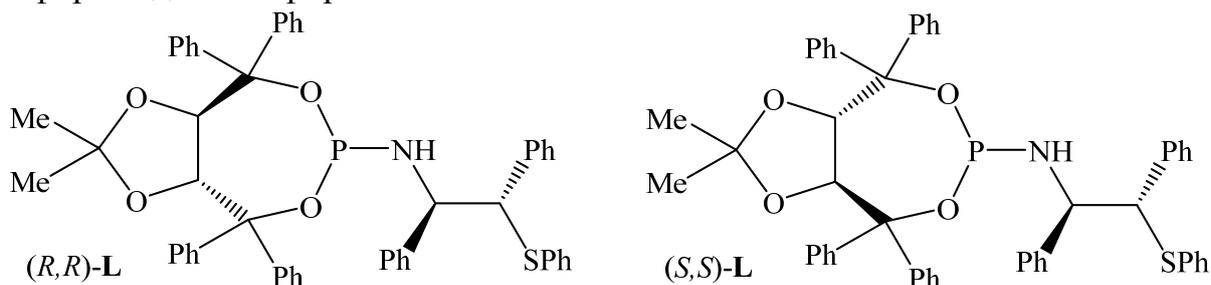
- [1] Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов.-М.: Химия.-1990.-240с
- [2] Козий В.В., Баженов С.Л., Куперман А.М., Берлин А.А., Зеленский Э.С. Влияние матрицы на прочность при сжатии органопластиков // ДАН СССР. 1988. Т. 303. С.48-54
- [3] Баженов С.Л., Берлин А.А., Куперман А.М., Зеленский Э.С. //Связь между прочностью органических комплексных нитей и органопластика на их основе // Хим. волокна.-1989.-№1.-С. 27-29.-Библиогр.: с.29
- [4] Shebanov M. S. Bova V. G., Shiyanova L.B. & Kalinina I. G. Determination of Shear Strength at the Fiber–Matrix Interface in an Organic Plastic //Fibre Chem. 2022, Т. 54, №. 4, p. 240-242. <https://doi.org/10.1007/s10692-023-10385-y>
- [5] Шебанов М.С., Бова В.Г.,Шиянова Л.Б. Иванов И.Б. Влияние обработки арамидного волокна нанотрубками на прочность при сдвиге на границе матрица/волокно // Росс. хим. ж., 2024, Т.LXVII, №1 (часть 2), с. 53-57.

P,S-бидентатные диастереомерные лиганды на основе TADDOL в реакциях асимметрического алкилирования и гидрирования

Ширяев А.А.¹, Зимарев В.С.²

1. РязГМУ имени И.П. Павлова, Рязань
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

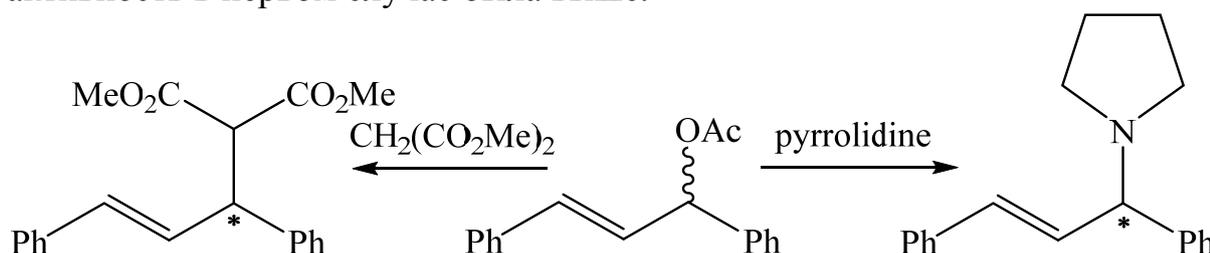
На основе легкодоступных (*R,R*)- и (*S,S*)-TADDOL с (*1R,2S*)-1,2-дифенил-2-(фенилтио)-этан-1-амина синтезированы новые диастереомерные фосфорамидиттиоэфир.



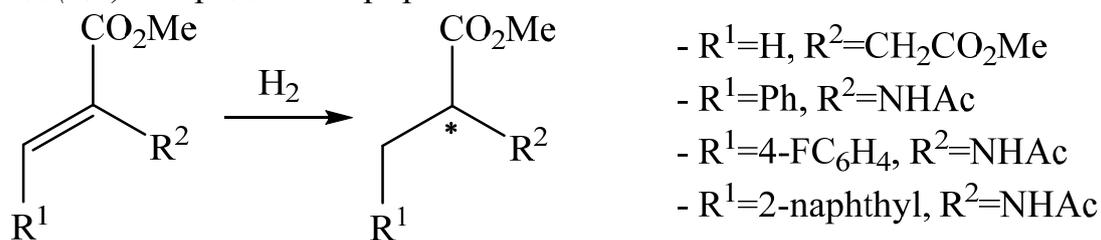
Полученные соединения были протестированы в качестве гетеродонорных (*P,S*)-бидентатных лигандов-стереоселекторов в тестовых металлокомплексных каталитических реакциях и обсуждены различные вклады их элементов хиральности в каталитический эффект.

В Pd-катализируемом аллилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом, лиганд (*R,R*)-L обеспечивал образование продукта с 71-76% энантиомерного избытка (*ee*) и хорошей количественной конверсией исходного субстрата в большинстве случаев. Лиганд (*S,S*)-L проявлял меньшую каталитическую активность и селективность.

В Pd-катализируемом аминировании этого субстрата пирролидином фосфорамидиты (*R,R*)-L и (*S,S*)-L обеспечили практически одинаковую энантиоселективность (до 67 и 70% *ee* соответственно), но каталитическая активность в первом случае была выше.



В Rh-катализируемом гидрировании прохиральных метиловых эфиров ненасыщенных кислот достигнуто до 95% *ee* с участием лиганда (*R,R*)-L. Лиганд (*S,S*)-L продемонстрировал не более 8% *ee*.



1. Mendeleev Commun., 2023, 33, 776–778

Сверхтермостойкие фталонитрильные нанокompозиты: структура и физические свойства

Якушев П.Н., Кириленко Д.А., Берштейн В.А.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

В последние годы в связи с развитием новых технологий в ряде областей возросли требования и интерес к легким полимерным материалам, способным эксплуатироваться при 300 – 400°C, а при кратковременной работе – даже при более высоких температурах. Это важно для микроэлектроники, авиации, космической области, морских объектов, а также для высокотемпературных зон различных конструкций и приборов. Известно, что среди органических материалов наиболее термостойки гетероциклические структуры. В данной работе рассматриваются результаты изучения полимерных нанокompозитов, основанных на гетероциклических сетках (включают азот-углеродные циклы), синтезированных из фталонитрилов, обладающих исключительной термостойкостью и уникальным комплексом других свойств. В работе с помощью ряда физических методов (TEM, SEM, EDXS, IRS, DMA, DSC, TGA, CRS) исследовали строение, молекулярную динамику, механические и термические свойства фталонитрильных нанокompозитов с различным содержанием функционализированных кремнекислородных наночастиц POSS [1] и силикатных нанослоев монтмориллонита [2-4]. Все результаты обобщены в монографии [5]. Обнаружены, в частности, возможности квазирегулярного распределения наночастиц в нанобъемах аморфной матрицы, полного подавления перехода стеклования, достижения практически неизменной величины модуля упругости нанокompозитов при температурах от 20° до 600°C. Достигнута температура стеклования нанокompозита 570°C и кратковременная термостабильность при температурах до 500°C в среде воздуха и до 900°C в инертной атмосфере. Выявлена природа максимального влияния сверхмалого содержания (<1%) наночастиц на свойства матрицы и сверхтермостойкости нанокompозитов.

[1] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P.N. Yakushev, D.A. Kirilenko, K.G. Gusakova, D.A. Markina, O.G. Melnychuk, V.A. Ryzhov. *Polymer* **165**, 39-54 (2019).

[2] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P.N. Yakushev, D.A. Kirilenko, K.G. Gusakova, D.A. Markina, O.G. Melnychuk, V.A. Ryzhov. *Express Polymer Letters* **13**, 656-672 (2019).

[3] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P.N. Yakushev, D.A. Kirilenko, O.G. Melnychuk. *Physics of the Solid State* **61**, 1494-1501 (2019).

[4] P.N. Yakushev, V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, D.A. Kirilenko, O.G. Melnychuk. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2103 012113 (2021).

[5] V.A. Bershtein and P.N. Yakushev. High-temperature polymer nanocomposites based on heterocyclic networks from nitrile monomers. Springer Series in Materials Science, v. 334, Springer, Cham, Switzerland, 2023.

Отпечатано в ООО «Издательство Доблесть»
Тираж 300 экз
Зак. 775