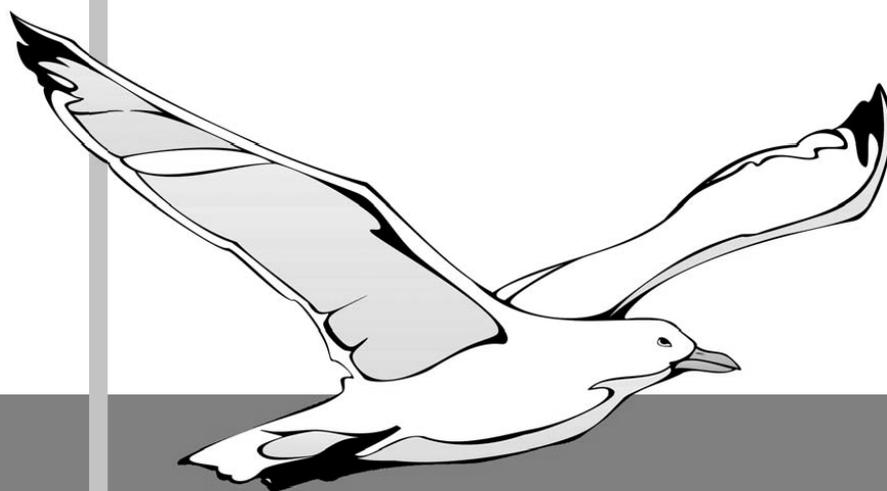


ТУАПСЕ 2021

Современная химическая физика

XXXIII Симпозиум



сборник
тезисов

24 сентября - 4 октября 2021 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

ISBN 978-5-6045095-8-6

Современная химическая физика
XXXIII Симпозиум

Сборник тезисов

ISBN 978-5-6045095-8-6

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXIII СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

Вот уже в тридцать третий раз мы собираемся на Симпозиуме для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Этот год особенный для нашего Симпозиума, поскольку в этом году отмечается 125-летие со дня рождения академика, Нобелевского лауреата, основателя научного направления "Химическая физика" Николая Николаевича Семенова и 90-летие основанного им Института химической физики - ныне Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук.

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

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 XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика»!

Желаем вам творческих и профессиональных успехов в следующем году!

Оргкомитет

ОРГАНИЗАТОРЫ:

Президиум Российской академии наук

Отделение химии и наук о материалах РАН

*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

Институт проблем химической физики Российской академии

наук

Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова

ОРГКОМИТЕТ

Председатель оргкомитета	проф. Шуб Б.Р.
Сопредседатель оргкомитета	д.ф.-м.н. Гришин М.В.
Председатель программного комитета	акад. Бучаченко А.Л.
Зам. председателя программного комитета	чл.-корр. Озерин А.Н.

Члены программного комитета

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
акад. Анаников В.П.
акад. Берлин А.А.
акад. Бухтияров В.И.
чл.-корр. Гехман А.Е.
чл.-корр. 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. Немухин А.В.
проф. Петрановский В.П.
проф. Плахутин Б.Н.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Трахтенберг Л.И.
проф. Флид В.Р.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шушин А.И.

Рабочая группа

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

Конкурсная комиссия

проф. Игнатов С.К.
проф. Корчак В.Н.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Флид В.Р.
проф. Шуб Б.Р.

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

24 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Заезд участников. Регистрация.

25 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Флид Виталий Рафаилович** "Новые гетерогенно-каталитические превращения напряженных карбоциклических соединений"

11.10 **Терещенко Олег Евгеньевич** "Универсальный метод химического приготовления атомарно - чистых поверхностей полупроводников с заданной реконструкцией"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика, нанобиология

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

15.00 **Немухин Александр Владимирович** "Моделирование структуры и спектров обратимо переключаемых флуоресцентных белков"

15.20 **Хренова Мария Григорьевна** "Моделирование формы полос поглощения зеленых и желтых флуоресцентных белков методами квантовой химии и искусственного интеллекта"

15.35 **Книга Артем Евгеньевич** "Моделирование структуры комплекса Cas12u1-gRNA-DNA"

15.50 **Лаврик Николай Львович** "Природа спектрального сдвига полосы Соре эритроцитарного оксигемоглобина при добавлении органических молекул к растворам эритроцитов"

16.05 **Покидова Олеся Викторовна** "Взаимодействие динитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинными лигандами с глутатионом и гемоглобином"

16.20 **Кормухина Александра Юрьевна** "Влияние альбумина на трансформацию динитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинными лигандами"

16.35 **Легута Ульяна Григорьевна** "Магнитно-изотопные эффекты в микробиологии"

16.50 **Хренова Мария Григорьевна** "Молекулярные механизмы гидролиза иминопенема металло- β -лактамазами NDM-1 и L1: сходства и различия"

17.05 **Пахомов Георгий Львович** "Фотопроводимость и строение ультратонких пленок петропорфиринов и их аналогов"

17.20 **Осик Наталья Алексеевна** "Антиоксидантные свойства овотиола А"

17.35 **Кошман Владимир Евгеньевич** "Исследование влияния тиосемикарбазонов на процессы перекисного окисления липидов"

26 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

9.00 **Тереза Анатолий Михайлович** "Термическая конверсия газообразных продуктов пиролиза полиэтилена, пропилена и автомобильных шин"

9.15 **Штерцер Александр Александрович** "Детонация богатых ацетиленокислородных смесей и ее использование для получения водорода и наноразмерного углерода"

9.30 **Михалкин Виктор Николаевич** "Экспериментальное исследование горения ацетона"

9.45 **Серопян Степан Арутюнович** "Получение сваркой взрывом металл-интерметаллидного слоистого композиционного материала на основе NiAl"

10.00 **Андержанов Энэс Камильевич** "Применение периодического искрового разряда для исследования воспламенения смесей водород-воздух в турбулентной камере сгорания"

10.15 Перерыв

10.30 **Кислов Владимир Михайлович** "Энергоэффективность газификации твердых топлив в режиме фильтрационного горения"

10.45 **Иванцов Артем Николаевич** "Взаимодействие сферических ударных волн с перфорированной преградой в конической ударной трубе"

11.00 **Кучумова Иванна Денисовна** "Механизмы изнашивания детонационных покрытий из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$ в условиях сухого возвратно-поступательного трения"

11.15 **Петров Евгений Владимирович** "Исследование ударно-волнового нагружения поверхности преграды частицами порошков"

11.30 **Рейнгардт Елена Владимировна** "Расчеты детонационных характеристик составов на основе ТКХ-50"

11.45 **Медведев Сергей Павлович** "Применение конической ударной трубы для исследования осколочного действия при разрыве сосуда высокого давления"

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: к.ф.-м.н. Тереза А.М.

16.00 **Серопян Степан Арутюнович** "Реакционные материалы на основе порошковой системы W-ПТФЭ-Al"

16.15 **Кислов Владимир Михайлович** "Окислительный пиролиз сернистого бурого угля"

16.30 **Дмитриев Артём Михайлович** "Влияние окиси пропилена на сажеобразование в пламени модельного дизельного топлива"

16.45 **Осипова Ксения Николаевна** "Изучение химической структуры и ламинарной скорости горения пламен смесей аммиака с водородом при атмосферном давлении"

17.00 **Черепанов Андрей Вячеславович** "Измерение и численное моделирование тока насыщения в предварительно перемешанных пламенах метана и этилена"

17.15 Перерыв

17.25 **Кучумова Иванна Денисовна** "Влияние соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси на структуру и свойства детонационных покрытий из порошка сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$ "

17.40 **Акопджанян Тигран Гагикович** "СВС порошков оксинитрида алюминия и получение оптически прозрачной керамики на их основе"

17.55 **Кириллов Андрей Олегович** "Синтез ультрапористых керамических материалов на основе Ti-Al для фильтрации жидкостей и газов"

18.10 **Видюк Томила Максимовна** "Тепловой взрыв и электроискровое спекание смесей Ti-Cu-C(графит) и Ti-Cu-C(сажа)"

18.25 **Грядунев Александр Николаевич** "ЭТВ под давлением - новый метод получения керамических нанокompозитов"

27 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

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

1. **Астанина Полина Николаевна** "Спектроскопия липидных мембран с магнитными наночастицами CoFe_2O_4 "
2. **Белоусов Сергей Иванович** "Электрореологические жидкости на основе суспензий детонационных наноалмазов в полярных и неполярных маслах"
3. **Бельмесов Андрей Александрович** "Влияние соотношения реагентов на морфологию и электрохимические свойства кислых цезиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты"
4. **Васильков Александр Юрьевич** "Наночастицы Cu , Ag , Au , FeOx и оценка их противоопухолевой и антибактериальной активности"
5. **Гавриков Максим Владимирович** "Моделирование взаимодействия молекул порфирина в неполярном растворителе"
6. **Гак Владимир Юрьевич** "Исследование электрофотофизических характеристик ИК-фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек HgTe "
7. **Гребенчиков Юрий Борисович** "Метод углового вращения вектора намагниченности для определения параметров аморфных ферромагнитных микропроводов на основе кобальта"
8. **Гришин Максим Вячеславович** "Влияние электрического поля на взаимодействие CO с окисленными наночастицами состава CuNi , нанесенными на графит"
9. **Демин Виктор Александрович** "Ab-initio моделирование алмазов на основе малослойного муарового графена"
10. **Долматов Валерий Юрьевич** "Детонационные наноалмазы как адсорбенты урана и тория"
11. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Структурные изменения сульфида кадмия в пленках нанокмполитов ППК- CdS разной толщины"
12. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Изменения электрофизических свойств в пленках ППК- PbS с ростом концентрации наполнителя"
13. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Характерные особенности наноструктур, сформированных на поверхности композиционных пленок в процессе полимеризации из газовой фазы"
14. **Ивичева Светлана Николаевна** "Превращения в гелях на основе алкоксидов кремния и алюминия при синтезе сиалонов по данным ИК-спектроскопии"
15. **Ивичева Светлана Николаевна** "Превращения продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия в атмосфере азота по данным газовой хроматографии"
16. **Ильин Александр Сергеевич** "Проводимость сложных оксидов $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ с различным соотношением катионов Zn/Co "
17. **Квашнин Дмитрий Геннадьевич** "Эффективный подход для расчета пьезоэлектрических свойств наноматериалов"
18. **Коплак Оксана Вячеславовна** "Спиновая динамика в ферромагнитных наноструктурах GdFeCo "
19. **Кузнецова Дарья Александровна** "Разработка хитосом для инкапсулирования и адресной доставки лекарственных веществ"

20. **Мансурова Элина Эльшатовна** "Наноноситель на основе метилурацилвиологен кавитанда"
21. **Миронюк Владислав Николаевич** "Исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Шеффера на основе симметричного мезо-арил-замещенного порфирина"
22. **Нечаев Григорий Викторович** "Полимерные структуры при совместном осаждении молекул и ионов фуллерена C₆₀"
23. **Неясов Петр Петрович** "Особенности формирования магниточувствительной скорости триплет-триплетной аннигиляции латерально-подвижных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы"
24. **Озерин Сергей Александрович** "Синтез и свойства наночастиц никеля, полученных электрическим взрывом проволоки"
25. **Попов Захар Иванович** "Новые двумерные фазы халькогенидов молибдена и ванадия"
26. **Прокофьев Сергей Ильич** "Временная динамика теплового движения цепочки нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в Al матрице"
27. **Ракша Елена Владимировна** "Терморасширенный графит на основе тройных соинтеркалатов нитрата графита: сорбционные свойства и получение наночастиц"
28. **Рахимов Тохир Хакимович** "Изменение средних размеров наночастиц заданием скорости сушки"
29. **Самсонов Владимир Михайлович** "Феномен бифуркации в молекулярно-динамической модели коалесценции и спекания на наномасштабах"
30. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Ориентация молекул CO во внешнем электрическом поле и её влияние на восстановление Cu-содержащих наночастиц"
31. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Объемное и поверхностное гидрирование наночастиц золота: модели и эксперимент"
32. **Сергеева Татьяна Юрьевна** "Полимерные нанокapsулы для управляемого высвобождения лекарственных субстратов на основе производных резорцинарена"
33. **Фокин Никита Сергеевич** "Изучение радиационной стойкости водорастворимых комплексов производных эндометаллофуллеренов с биосовместимыми полимерами методом гамма-спектроскопии"
34. **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Исследование свойств материалов на основе углеродных наноструктур"
35. **Шувараква Екатерина Игоревна** "Синтез и исследование нанесенных катализаторов на основе алюминатов кальция C12A7 "
36. **Яковлева Марина Андреевна** "Композиционные сорбенты для очистки жидких сред от загрязнений"
37. **Яковлева Марина Андреевна** "Эффекты терморасширения, горения и кипения электропроводящих образцов материалов при взаимодействии с СВЧ-излучением"

38. **Аль Алвани Аммар Жабер** "Самоорганизация лангмюровских монослоев "квантовые точки CdSe/CdS/ZnS - молекулы амфифильного производного порфирина" на поверхности водной субфазы"
39. **Панкина Галина Викторовна** "Влияние способа промотирования глюкозой Co/MgAl₂O₄ катализатора гидрирования CO на структурно-химические характеристики "
40. **Ракитин Владимир Валерьевич** "Влияние анодирования алюминиевых подложек на состав и морфологию наноразмерных образцов CdTe"
41. **Ульянов Алексей Владимирович** "Влияние климатических факторов на штатные работы в ракетно-космической отрасли"
42. **Ульянов Алексей Владимирович** "Адсорбция гидразина и его производных на графитированной термической саже"
43. **Костров Андрей Николаевич** "Антимикробное воздействие наноструктурированных покрытий на тканевых подложках"
44. **Гисич Алла Владиславовна** "Моделирование изменения формы эритроцита в процессе везикуляризации"
45. **Далидчик Федор Иванович** "Деструкция вирусов гриппа гетерополикислотами"
46. **Кононова Полина Александровна** "Исследование свойств липидной мембраны в присутствии глицирризиновой кислоты методом ЯМР-спектроскопии"
47. **Кульбина Анастасия Сергеевна** "Предельно короткие импульсы в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками в присутствии магнитного поля "
48. **Лаврик Николай Львович** "Изучение влияния макромолекул гуминовых кислот на структуру эритроцитов некоторых животных методом абсорбции"
49. **Мастова Анна Викторовна** "Исследование стереоселективности фотоиндуцированного взаимодействия нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена с изомерами триптофана"
50. **Нагайникова Анастасия Алексеевна** "Магнитные пинцеты на основе FeCoB-DyPrG микропроводов для детектирования и микроманипулирования магнитных частиц и магнитомеченных клеток"
51. **Проскуряков Иван Игоревич** "Фотодеструкция бактериохлорофилла бактериальных светособирающих комплексов, иницируемая каротиноидами"
52. **Савинцева Лиана Артуровна** "Зарядово-транспортное моделирование в биомиметических олигомерах для создания нейроморфных органических материалов"
53. **Белашов Андрей Владимирович** "Анализ кинетики и области накопления Радахлорина в клетках разных линий и их реакции на фотодинамическое воздействие"
54. **Ковалева Ксения Игоревна** "Преобразование отходов масличного льна в ФЛАФФ-целлюлозу и МКЦ: разработка новых технологий"
55. **Айбуш Арсений Валерьевич** "Мультимодальная характеристика внеклеточных везикул мезенхимальных стволовых клеток: конфокальная

сканирующая флуоресцентная микроскопия, FTIR и BCARS микроспектроскопия"

56. **Зюбин Андрей Юрьевич** "Спектрально-кинетические флуоресцентные исследования тромбоцитов человека, допированных платиновыми наночастицами"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

15.00 **Зубавичус Ян Витаутасович** "Статус реализации проекта создания синхротронного источника поколения 4+ ЦКП «СКИФ»"

15.40 **Васильев Александр Леонидович** "Электронная микроскопия функциональных материалов"

16.20 **Попов Антон Александрович** "Уточнение диаграммы состояния системы Ni-Pt с использованием метода рентгеновской дифракции"

16.35 **Зайцева Елена Сергеевна** "Расчет поверхностного натяжения расплавов металлов и сплавов по термодинамическому определению Гиббса"

16.50 Перерыв

17.00 **Кузнецов Денис Михайлович** "Супрамолекулярные системы на основе пирролидиниевых ПАВ с уретановым фрагментом как агенты для биомедицинского применения"

17.15 **Кузнецова Дарья Александровна** "Липосомальные композиции, модифицированные катионными ПАВ, для преодоления биологических барьеров"

17.30 **Кулакова Алёна Николаевна** "Лантанид-содержащие силсесквиоксаны: синтез, структура и свойства"

17.45 **Чесноков Евгений Николаевич** "Сигналы оптической свободной индукции гидроксильного радикала в терагерцовой области"

18.00 **Овчеренко Сергей Сергеевич** "Механизм проникновения неупорядоченного белка RL2: мониторинг по ЭПР и по конфокальной микроскопии"

18.15 **Асанбаева Наргиз Байузаковна** "Исследование стабильности и обменных взаимодействий в нитроксильных и тритил-нитроксильных бирадикалов методом ЭПР"

18.30 **Самсоненко Аркадий Антонович** "Исследование электронного спин-спинового взаимодействия в нитронилнитроксильных радикалах методом электронного парамагнитного резонанса"

18.45 **Самсонов Владимир Михайлович** "О проблеме стабильности/нестабильности бинарных и тернарных наносплавов"

28 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

9.00 **Титов Анатолий Владимирович** "Концепция эффективных состояний атомов-в-соединениях, псевдопотенциалы и потенциалы внедрения для моделирования электронной структуры материалов с лантаноидами и актиноидами"

9.40 **Игнатов Станислав Константинович** "Сколько изомеров у металлических кластеров?"

10.20 Перерыв

10.30 **Мосягин Николай Сергеевич** "Учет квантовоэлектродинамических эффектов в модели обобщенных релятивистских псевдопотенциалов"

10.45 **Поляков Игорь Вадимович** "Разработка и применение КМ/ММ интерфейса для расчетов профилей свободной энергии ферментативных реакций с ускорением вычислений на графических процессорах"

11.00 **Григоричева Эмма Константиновна** "Изучение вибронного взаимодействия электронных состояний катион-радикала имидазола с использованием многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри (MCTDH)"

11.15 **Ломачук Юрий Вячеславович** "Метод «подстраиваемого под соединение» потенциала внедрения для ксенотима YPO_4 с примесными ионами U^{+3} , U^{+4} : модель минимального кластера с обрывом ковалентных связей"

11.30 **Рыжков Михаил Владимирович** "Энергетические и магнитные характеристики комплексов металлокарбоэдрена Fe_7C_8 с актиноидами в воде и азотной кислоте"

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

16.00 **Плахутин Борис Николаевич** "Теоремы Бриллюэна и Купманса для систем с открытыми электронными оболочками"

16.40 **Скитневская Анна Дмитриевна** "Теоретическое изучение эволюции внутривалентных вакансий в катион-радикалах пиррола, фурана, тиофена и пиридина в водном окружении"

16.55 Перерыв

17.05 **Суханова Екатерина Владимировна** "МСр - функционализация дефектов на графене (M= Fe, Co, Cr, V, Ni)"

17.20 **Шахова Вера Михайловна** "Моделирование электронной структуры материалов с f-элементами в периодической структуре"

17.35 **Туровцев Владимир Владимирович** "Термодинамические свойства ибупрофена"

29 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (высокомолекулярные соединения, квантовая химия, горение и взрыв, элементарные процессы, химическая радиоспектроскопия)

1. **Зубанова Екатерина Михайловна** "Гетерогенности в растворах термочувствительных полимеров: взгляд изнутри методом электронного парамагнитного резонанса"

2. **Иванова Татьяна Александровна** "Определение температур перехода "клубок-глобула" в термочувствительных сополимерах PNIPAM:PLA при помощи спектроскопии ЭПР"

3. **Калинина Ирина Георгиевна** "Кинетические закономерности воздействия метаболитов плесневого гриба на диэлектрические свойства композиционного полимерного материала"

4. **Ковалева Виктория Витальевна** "Исследование электрофизических характеристик суспензий наночастиц целлюлозы в полидиметилсилоксане"

5. **Копнов Александр Юрьевич** "Металл-полимерные гибридные материалы на основе полиолефинов и наночастиц серебра: синтез и свойства"

6. **Кузнецов Никита Михайлович** "Электрореологическая активность композиционных частиц пористого хитозана с наночастицами серебра"

7. **Маклакова Ирина Александровна** "Изменения в кристаллической фазе СВМПЭ в композитах СВМПЭ/бор при окислении озоном"

8. **Назаров Андрей Ильич** "Получение мезопористых полимерных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена "

9. **Соловей Арина Романовна** "Создание фотоактивных гибридных органо-неорганических материалов на основе мезопористых матриц полиэтилена и квантовых точек"

10. **Старчак Елена Евгеньевна** "Полимер-полимерные композиции на основе СВМПЭ: синтез и свойства "

11. **Шлотгауэр Анна Артуровна** "Супрамолекулярные комплексы включения нифедипина с глицирризиновой кислотой"

12. **Шпольвинд Никита Алексеевич** "Металл-полимерные гибридные материалы на основе наночастиц платины"

13. **Боженко Константин Викторович** "Квантово-химическое моделирование реакций внедрения в связь $MY_2 + H_2 \rightarrow MY_2H_2$ ($M=C, Si, Al, B$ и $Y=H, F, Cl$) и $MY^+ + H_2 \rightarrow MYH_2 + (M=C, Si$ и $Y=H, F, Cl)$ "
14. **Боженко Константин Викторович** "Квантово-химическое изучение необычного строения низкоспиновых хелатных комплексов $Cu(II), Co(II), Fe(II), (Mn) (II), Cr(II)$ и $Zn(II)$ с азолигандами"
15. **Григоричева Эмма Константиновна** "Изучение ядерной динамики вибронно связанных катионных состояний цис-дихлорэтилена в рамках многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри (MCTDH)"
16. **Дошликова Надежда Владимировна** "DFT-моделирование адсорбции водорода на биметаллических кластерах Au_nNi_m, Au_nCu_m и $Cu_nNi_m, n+m=13$ "
17. **Крылов Анатолий Анатольевич** "DFT расчёт торсионного угла в молекуле дифенила: выбор функционала и базиса"
18. **Кузнецова Анна Александровна** "ИК спектр натриевой соли цефуроксима: экспериментальные данные и DFT расчёт "
19. **Перевалов Тимофей Викторович** "Моделирование атомной и электронной структуры оксида гафния, легированного лантаном"
20. **Семак Богдан Валерьевич** "Эффекты линейного дихроизма и двулучепреломления света в многоатомных молекулах, выстроенных фемтосекундным лазерным импульсом"
21. **Семикина Анастасия Денисовна** "Регио- и стереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к имидазолин N-оксидам: теория и эксперимент"
22. **Суетин Дмитрий Владимирович** "Моделирование электронной структуры, квадрупольных и энергетических параметров, диффузии натрия в молибдатах $Na_2T(MoO_4)_3, T=Zr, Hf$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$ со структурой шеелита"
23. **Флид Виталий Рафаилович** "Квантово-химическое моделирование взаимодействия норборнадиена с аллилформиатом в присутствии комплексов Pd "
24. **Хаматгалимов Айрат Раисович** "Влияние особенностей структуры некоторых изомеров фуллерена C_{96} на распределение аддендов в их экзоэдральных производных"
25. **Lommel Marcus** "Экспериментальные и расчетные свойства энергетических координационных соединений с лазерным воспламенением"
26. **Большова Татьяна Анатольевна** "Моделирование зондовых возмущений в пламени пропилена при высоких давлениях"
27. **Большова Татьяна Анатольевна** "Горение сферы полиметилметакрилата в воздухе"
28. **Долматов Валерий Юрьевич** "Зависимость теплотворной способности веществ от их кислородного баланса"
29. **Закоржевский Владимир Вячеславович** "Влияние условий синтеза нитрида алюминия в режиме горения на содержание кислорода растворенного в кристаллической решетке"

30. **Зюзин Игорь Николаевич** "Энергетические возможности 5,5'-азотетразол-1,1'-диола и его солей как компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ)"
31. **Зюзин Игорь Николаевич** "Энергетические возможности 4,4'-динитро-3,3'-бифуроксана как окислителя в смесевых твердых ракетных топливах"
32. **Калинин Александр Петрович** "Обнаружение колебательно-возбужденных молекул HF при ингибировании горения водорода и метана в кислороде и воздухе добавками дихлордифторметана"
33. **Коптелов Александр Александрович** "Зависимость времени задержки теплового взрыва энергетического материала от теплофизических характеристик и условий теплообмена"
34. **Копытский Владислав Олегович** "Исследование откольного разрушения в бронзовых сплавах"
35. **Подлесный Дмитрий Николаевич** "Плавкость золы при высокотемпературной переработке отходов растениеводства"
36. **Подлесный Дмитрий Николаевич** "Термодинамическая оценка режимов парциального окисления метана с получением синтез-газа"
37. **Степанов Илья Георгиевич** "Распределение концентрации ионов в нижней ионосфере"
38. **Тереза Анатолий Михайлович** "Особенности течения в конической ударной трубе при разлете горящей смеси ацетон-кислород-азот"
39. **Черезов Никита Петрович** "Синтез гидрида титана методом СВС"
40. **Дубина Юрий Макарович** "Аналитическое решение квантового уравнения Лиувилля для ДКС"
41. **Мерещенко Андрей Сергеевич** "Константы устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) со фталат-ионом и 4, 4'-бипиридином в неводных растворителях по данным электронной спектроскопии поглощения"
42. **Бердинский Виталий Львович** "Сверхтонкие взаимодействия в бирадикалах и биядерных комплексах парамагнитных ионов"
43. **Лукзен Никита Николаевич** "Спин-инвертирующие адиабатические импульсы для ЯМР и ЭПР спектроскопии"
44. **Тимошников Виктор Александрович** "Исследование радикальных процессов с участием аскорбиновой кислоты методом ЭПР со спиновыми ловушками"

Вечерняя сессия

Высокомолекулярные соединения, нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

15.00 **Возняковский Александр Петрович** "Нанюглероды в полимерном материаловедении. Настоящее. Перспективы"

15.40 **Голубева Елена Николаевна** "Закономерности высвобождения низкомолекулярных веществ из алифатических полиэфиров медицинского назначения"

16.20 **Муратов Александр Дмитриевич** "Температурозависимое огрублённое моделирование термочувствительных стереорегулярных полимеров"

16.35 **Соловьев Михаил Евгеньевич** "Многоуровневое моделирование физико-химических свойств сетчатых эластомеров"

16.50 Перерыв

17.00 **Валов Александр Федорович** "Особенности режима больших отклонений в ансамбле идеальных полимерных петель"

17.15 **Мороков Егор Степанович** "Ультразвуковая визуализация процессов разрушения полимерных материалов с тонкой волокнистой микроструктурой"

17.30 **Разуваева Екатерина Владимировна** "Наночастицы на основе амфифильных блок-сополимеров D,L-лактида и оксида этилена как перспективные средства адресной доставки противораковых агентов"

17.45 **Белашов Андрей Владимирович** "Определение модулей упругости третьего порядка нанокompозитных материалов на основе полистирола в широком диапазоне частот ультразвуковых волн"

18.00 **Возняковский Алексей Александрович** "Синтез малослойного графена из природных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и перспективы его применения"

18.15 **Каюмов Руслан Рифатович** "Полимерные мембраны Нафион для пост-литиевых источников тока"

18.30 **Покидов Антон Павлович** "Исследования поведения нанокompозиций органика - неорганика при радиационных, деформационных и электромагнитных воздействиях"

18.45 **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** "Кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов кальция и магния сульфокатионитом на основе поливинилхлорида"

30 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, нанобиология

Ведущий: проф. Чернозатонский Л.А.

9.00 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Сенсорные свойства металл-оксидных смешанных систем при взаимодействии наночастиц"

9.40 **Будыка Михаил Федорович** "Особенности процессов переноса энергии в гибридных наносистемах на основе коллоидных квантовых точек и органических функциональных лигандов"

9.55 **Маркина Анастасия Алексеевна** "Сенсоры одиночных молекул на основе олигомеров с термоактивируемой бистабильностью"

10.10 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Возвратно-поступательные броуновские фотомоторы типа "гость-хозяин"

10.25 Перерыв

10.30 **Гришин Максим Вячеславович** "Адсорбционные свойства наночастиц платины, нанесенных на графит"

10.45 **Гатин Андрей Константинович** "Локальная неоднородность адсорбционных свойств нанесенных наночастиц золота"

11.00 **Довнар Руслан Игоревич** "Синтез, строение и биологическая активность Ag, La и Ag-La наночастиц и материалов на их основе"

11.15 **Костюков Антон Иванович** "Метод лазерного испарения для синтеза функциональных оксидных наночастиц"

11.30 **Нашивочников Александр Александрович** "Синтез наночастиц $ZrO_2:Eu^{3+}$ методом лазерного испарения и исследование их физико-химических свойств в зависимости от концентрации европия"

11.45 **Астафьев Артём Александрович** "Фемтосекундный лазерный синтез углеродных наночастиц с яркой ультрафиолетовой люминесценцией из моноциклических ароматических углеводородов"

12.00 **Авдошин Александр Александрович** "Параметризация силового поля Amber для расчёта свойств комплексов хитозан-микроРНК"

12.15 **Кашин Сергей Николаевич** "Деформационная инженерия в гетероструктурах W/Gd/W/MgO"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

15.00 **Чернозатонский Леонид Александрович** "Муаровые алмазоподобные 2D материалы: особенности структур, их свойства и перспективы применений"

15.40 **Долматов Валерий Юрьевич** "Вероятный механизм образования наноалмазов при детонации взрывчатых веществ"

15.55 **Возняковский Алексей Александрович** "Теплофизические свойства наножидкостей модифицированных гибридным материалом состава детонационный наноалмаз-углеродные нанотрубки"

16.10 **Кидалов Сергей Викторович** "Влияние гибридного материала состава детонационный наноалмаз-графеновые наноструктуры полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на твердость и теплопроводность алюминиевого композита"

16.25 **Зайцева Елена Сергеевна** "Размерные эффекты критической температуры для модельных сегнетоэлектриков типа смещения"

16.40 Перерыв

16.45 Глуховской Евгений Геннадьевич "Потенциал технологии Ленгмюра-Блоджетт для наноархитектоники"

17.00 Тверьянович Юрий Станиславович "Пластичные неорганические полупроводники"

17.15 Шульга Юрий Макарович "О свойствах углеродного материала с площадью поверхности по БЭТ более 3000 м²/г"

17.30 Хаматгалимов Айрат Раисович "Субструктурный подход к оценке стабильности высших фуллеренов"

17.45 Пуха Владимир Егорович "Влияние облучения ионами азота на структуру и свойства пленок, сформированных из ускоренных ионов C₆₀"

18.00 Суясова Марина Вадимовна "Строение, физико-химические свойства и особенности растворимости водорастворимых производных эндодральных металлофуллеренов редкоземельных элементов и их прекурсоров"

18.15 Мерещенко Андрей Сергеевич "Эффект со-легирования ионами Gd³⁺ и Lu³⁺ люминесцентных микрочастиц NaYF₄: Eu³⁺ и NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺"

18.30 Маковийчук Мирослав Иванович "Облучение и адсорбционная способность поверхности: исследование методом фликкер-шумовой спектроскопии"

1 ОКТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, фотохимия и радиационная химия)

1. Батов Александр Евгеньевич "Влияние свойств нефтяного сырья на формирование и активность суспензий наноразмерных частиц Мо-содержащего катализатора, формирующегося *in situ* в процессе гидроконверсии"

2. Батова Татьяна Игоревна "Конверсия диметилового эфира в низшие олефины в сларри реакторе и реакторе с неподвижным слоем: природа и локализация кокса на катализаторе Mg/ZSM-5"

3. Ватуева Ольга Борисовна "Разработка нового низкотемпературного газогенерирующего твердого топлива для систем автономного пожаротушения"

4. Гаврилов Владислав Константинович "Новые P,S-бидентатные диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения"

5. Жеглов Сергей Викторович "Каталитические системы на основе хиральных лигандов, содержащих диазафосфолидиновый цикл"

6. **Зимарев Владислав Сергеевич** "Первый VIPHEN H₂ P,S-бидентатный лиганд диамидофосфитной природы в Pd-катализируемом асимметрическом аллилировании"
7. **Капустин Роман Дмитриевич** "Получение пористых керамических конвертеров на основе карбида кремния для дегидрирования углеводородов"
8. **Маколкин Никита Вячеславович** "Определение ключевых интермедиатов гидрирования уксусной кислоты в этанол на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе методом in situ ИК спектроскопии"
9. **Обухова Татьяна Константиновна** "Высокоэффективные нанокompозитные цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины"
10. **Потапова Наталья Владимировна** "Производные холина как катализаторы радикального распада гидропероксидов"
11. **Сташенко Антон Николаевич** "Влияние текстурных и кислотных характеристик на дезактивацию цеолитсодержащих катализаторов ДТО процесса в сларри реакторе"
12. **Столяров Игорь Павлович** "Новые карбоксилатные комплексы Pt(2+) в катализе"
13. **Трунина Валерия Михайловна** "Бисдиамидофосфитный лиганд на основе хирального диимина саленового типа в Pd-катализируемых асимметрических реакциях"
14. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Новые диамидофосфитные лиганды на основе 1,4-гидрокситиоэфиров"
15. **Чистякова Полина Александровна** "Влияние воды на процесс самоконденсации этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов"
16. **Эжжеленко Дарья Игоревна** "Активность Pd-Cu катализаторов, нанесенных на модифицированный оксидами металлов IIa группы Al₂O₃, в превращении этанола в бутанол-1"
17. **Константинов Григорий Игоревич** "Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением"
18. **Чучелкин Илья Валерьевич** "Катионные аллильные комплексы палладия на основе мостиковых P,S-бидентатных диамидофосфитов в асимметрическом катализе"
19. **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Способы получения 1,4-бутандиола"
20. **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Исследование процесса получения дихлорбензолов и их разделения"
21. **Богачев Никита Александрович** "Расчет энергии кристаллической решетки сольватов иодида кадмия, содержащих катион [Cd(S)₆]²⁺, где S - кислороддонорный растворитель: DMA, DMF, DMSO"
22. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии"
23. **Капралова Галина Александровна** "Альтернатива сжиганию в факелах природного и попутного нефтяного газа"

24. **Кошляков Павел Васильевич** "Кинетика газофазной реакции гидроксильного радикала с триметилфосфатом и диметилметилфосфонатом при температурах 273-837К"
25. **Паланкоева Анна Сергеевна** "Окисление этана в диапазоне температур 773-1023К"
26. **Фролкина Мария Алексеевна** "Стохастический резонанс в кластерных сетях"
27. **Архипова Алина Сергеевна** "Исследование фотохимических процессов с участием тиосемикарбазона Dp44mT и его хелатных комплексов методами ЯМР и ХПЯ"
28. **Грязнов Антон Александрович** "Синглет-триплетное деление возбуждения в пленках β-каротина"
29. **Драбкин Владимир Дмитриевич** "Радиационно-индуцированные превращения комплексов HCN с C₂ углеводородами в условиях низкотемпературной матричной изоляции"
30. **Кузьмин Владимир Александрович** "Новое производное тетрааксипентафторфенил хлорина как универсальный фоторадиосенсибилизатор"
31. **Ли Виталий Моисеевич** "Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бифотохромных диад на основе арил-8-оксихинолилэтилена с декаметиленовым мостиком"
32. **Ли Виталий Моисеевич** "Исследование реакции фотоциклизации 3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолина методом масс-спектрометрии"
33. **Тихонов Геннадий Викторович** "Эффективная лазерная генерация при диодной накачке Nd- и Yb-содержащих жидких активных сред"
34. **Тухбатуллин Адис Анисович** "Радиохемилюминесценция водных растворов комплексов Ru(bpy)₃³⁺ или Ru(bpy)₃²⁺"
35. **Круговов Дмитрий Александрович** "Гетерогенное инициирование радикальной полимеризации системой ПАВ – гидропероксид"
36. **Боганова Любовь Ивановна** "Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" (Russian Chemical Bulletin)"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, элементарные процессы

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

- 15.00 **Чумакова Наталья Анатольевна** "Метод спинового зонда для установления молекулярной организации материалов на основе оксида графита – возможности и перспективы"
- 15.40 **Голубков Максим Геннадьевич** "Связь тропосферных возмущений с динамическими процессами в ионосфере"
- 16.20 **Боровков Николай Юрьевич** "Морфологические дефекты тонких органических плёнок"
- 16.35 **Коплак Оксана Вячеславовна** "Инженерия аморфных микропроводов PrDyFeCoB "

16.50 **Перевалов Тимофей Викторович** "Атомная и электронная структура оксида кремния, обработанного в водородной плазме"

17.05 Перерыв

17.15 **Тухбатуллин Адис Анисович** "Трибололюминесценция сульфата европия в атмосфере смеси пропилена с инертными газами"

17.30 **Гаврилов Владимир Юрьевич** "Исследование размещения Si в структуре SAPO-11"

17.45 **Бельмесов Андрей Александрович** "Формирование защитных нанокompозитных углерод-углеродных покрытий на титане"

18.00 **Богомолов Александр Сергеевич** "Образование соединений аргона при фотовозбуждении Ван дер Ваальсового комплекса Ar-I2"

18.15 **Демьяненко Александр Витальевич** "Изучение фотогенерации синглетного кислорода в системе кислород - двуокись титана"

18.30 **Таюпов Мансаф Масхутович** "Резонансный захват электронов молекулами бензофурана и его структурными аналогами"

2 ОКТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

9.00 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Эффекты синергизма в биметаллических катализаторах, полученных лазерным электродиспергированием металлов"

9.40 **Шмидт Александр Федорович** "Гомогенный катализ реакции Сузуки-Мияуры с арилхлоридами"

10.20 **Гаврилов Константин Николаевич** "Развитие асимметрических каталитических систем на основе P,S-бидентатных лигандов"

10.40 **Бедило Александр Федорович** "Синтез и исследование высокодисперсных алюминатов кальция и катализаторов на их основе"

10.55 Перерыв

11.00 **Шилина Марина Ильинична** "Синергизм каталитического действия кобальта и церия в окислении CO на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5"

11.15 **Исупова Любовь Александровна** "LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0 – 1) перовскиты в процессах, протекающих с участием кислорода"

11.30 **Зенковец Галина Алексеевна** "Разработка и исследование высокоэффективного Ga-Sb-Ni-P-W-O/SiO₂ катализатора для окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил"

11.45 **Шутилов Алексей Александрович** "Низкотемпературное окисление CO: изучение синергетического эффекта введения оксида железа в состав Pt/TiO₂ катализаторов"

12.00 **Селиванова Наталья Вячеславна** "Перспективные металлокомплексные катализаторы окисления типа Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} для реакций получения монокарбоновых кислот"

12.15 **Коваленко Ольга Николаевна** "Влияние гидродинамической кавитации на окисление сульфидных растворов кислородом"

Вечерняя сессия

Биофотоника, фотохимия и радиационная химия,

Ведущий: проф. Флид В.Р.

15.00 **Васютинский Олег Святославович** "Исследование фотодинамики возбужденных состояний биологических молекул методами фемтосекундной лазерной спектроскопии"

15.40 **Семенова Ирина Владимировна** "Фотофизические процессы, протекающие при фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на биологических поверхностях"

15.55 **Морозов Вадим Андреевич** "К моделированию спектральных характеристик флуоресценции молекул при вторичной фотореакции"

16.10 **Засимов Павел Валерьевич** "Теоретическое и экспериментальное исследование катион-радикала H₂C₃O⁺"

16.25 **Журавлёва Юлия Сергеевна** "Влияние pH среды на механизмы фотоповреждения остатков триптофана и тирозина в составе белка лизоцима"

16.40 **Деревянко Дмитрий Игоревич** "Акрилат-амин-тиол-силоксановый фотополимерный материал для записи микроструктур"

16.55 **Келбышева Елена Сергеевна** "Фотоактивные производные цимантрена, имеющие каскадную и дендримерную структуру: синтез и свойства "

17.10 Перерыв

17.15 **Черкасов Сергей Александрович** "Фотохимическая перегруппировка как подход к управлению скоростью гомолиза алкоксиаминов"

17.30 **Травкин Владислав Владимирович** "Изучение фототермического действия солнечного излучения на перовскитные тонкопленочные структуры"

17.45 **Василюк Кристина Сергеевна** "Химическая генерация возбужденных 5d₁-состояний ионов лантанидов в окислительно-восстановительных реакциях"

18.00 **Телегина Людмила Николаевна** "Фотохимические превращения в ряду иминоцимантронов"

18.15 **Носов Виктор Геннадиевич** "Влияние фазового состава на люминесцентные свойства в твердых растворах терефталатов европия и лютеция"

18.30 **Тихонов Геннадий Викторович** "Иттербийсодержащие жидкие активные среды лазеров с диодной накачкой"

18.45 **Волосатова Анастасия Дмитриевна** "Радиационно-химические превращения межмолекулярного комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$ в низкотемпературных матрицах инертных газов"

3 ОКТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

9.00 **Цодиков Марк Вениаминович** "Плазменно-каталитические превращения устойчивых органических субстратов при стимулировании микроволновым излучением"

9.40 **Шмидт Елена Юрьевна** "Суперосновный катализ в химии ацетилена: за пределами классики и традиций"

10.20 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Закономерности превращения биооксигенатов в присутствии катализаторов на основе цеолита MFI"

10.35 **Завелев Денис Ефимович** "Теоретическое изучение адсорбции CO на поверхности Pd-Cu катализаторов"

10.50 **Снатенкова Юлия Михайловна** "Активность нанокристаллических цеолитов ZnZSM-5 в конверсии диметилового эфира в углеводороды: влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ "

11.05 **Уваров Валерий Иванович** "Одностадийный синтез керамического каталитического конвертера состава $[\text{Re}, \text{W}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для дегидрирования этилбензола в стирол"

Вечерняя сессия

кинетика и динамика химических реакций

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

14.00 **Чайкина Юлия Александровна** "Оптическая диагностика статистических особенностей диоксида углерода вблизи критической точки"

14.40 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Колебательные режимы в кинетических моделях типа цепей Тоды"

14.55 **Кривелевич Сергей Александрович** "Квазистационарные распределения компонентов в системах с диффузией и химическими реакциями при наличии подвижных границ раздела"

15.10 **Феськов Сергей Владимирович** "Кинетика многостадийного межмолекулярного переноса заряда в жидкости: математические модели и методы компьютерного моделирования"

15.25 **Шернюков Андрей Владимирович** "Роль кластерных анионов брома в реакции электрофильного бромирования"

15.40 Перерыв

15.50 **Никитин Алексей Витальевич** "Механизм конверсии метана в условиях матричного горения"

16.05 **Арутюнов Артём Владимирович** "Влияние концентрации алканов и водорода на самовоспламенение метана"

16.20 **Дудина Дина Владимировна** "Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами металлических сплавов: особенности формирования структуры при электроискровом спекании "

16.35 **Зинатуллина Карина Марсовна** "Образование радикалов и цепные реакции с участием глутатиона и пероксида водорода"

16.50 **Курапова Ольга Юрьевна** "Транспортные и электрохимические свойства мембран на основе полисурьмяной кислоты"

17.05 **Орехова Ангелина Витальевна** "Влияние среды на реакции тиолов с активными формами кислорода"

17.20 **Калетина Полина Михайловна** "Кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения различных мономеров к имидазолин-N-оксидам"

18.00 **Заккрытие Симпозиума**

4 ОКТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Отъезд участников

Лекции

Электронная микроскопия функциональных материалов

Васильев А.Л.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Современные функциональные материалы часто представляют собой мелкодисперсные гетеросистемы, представляющие собой многофазные поликристаллы или аморфные материалы наноразмерными включениями, в том числе, с прослойками. Особые механические, электрофизические и магнитные свойства часто проявляются в материалах с необычной морфологией частиц. Понимание физических свойств современных функциональных материалов невозможно без полноценного определения их морфологии, фазового состава и микроструктуры, причем один из основных методов исследования таких объектов - это электронная микроскопия (ЭМ). Современные методы ЭМ кроме традиционных, включают и криогенную ЭМ (Крио-ЭМ), ЭМ с использованием окружающей среды (Е-ЭМ), прецизионные методы электронной дифракции и микроанализа. Использование крио-ЭМ и Е-ЭМ позволяет исследовать нестабильные под электронным пучком материалы, полимеры различной природы, клеточные структуры и белки. Кроме этого, сочетание криогенной просвечивающей микроскопии с различными томографическими методами делает возможным восстановление микроструктуры различных растворов наночастиц, например, наноалмазов, образующих трехмерные сети.

Отдельное направление - определение кристаллической структуры нанообъектов на атомном уровне методом просвечивающей/растровой электронной микроскопии (П/РЭМ) высокого разрешения (ВР). При использовании корректоров сферической абберации и детекторов регистрации электронов, рассеянных как на малые, так и на большие углы, удается определить положение примесных атомов, причем даже «легких» - кислорода, азота и, даже лития, трехмерную структуру наночастиц на атомном уровне. В сочетании с использованием спектроскопии потерь энергии электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом определение структуры дефектов и неизвестных фаз в пространственном диапазоне атомарных размеров становится достаточно простой задачей.

В докладе будут представлены результаты исследований ряда материалов методами растровой микроскопии (как традиционной, так и криогенной и микроскопии в условиях окружающей среды): А - полимерных материалов, используемых в медицине – губок, нетканых материалов, пленок, с восстановлением трехмерной структуры поверхностей; Б – материалов технической сверхпроводимости и горючих сланцев. В следующей части будут рассмотрены последние достижения в области исследований методом П/РЭМ: 1. Структуры новых алюминиевых сплавов, кластеров, состоящих из нескольких атомов, одномерных кристаллов в углеродных нанотрубках, точечных дефектов (замещение атомов в монокристаллах). В заключении будут представлены результаты восстановления атомной структуры белков и вирусов методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование фотодинамики возбужденных состояний биологических молекул методами фемтосекундной лазерной спектроскопии

Васютинский О.С.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

В последнее время широкое распространение получили применения новейших лазерных технологий для исследования химических и биологических процессов, происходящих в живых клетках и тканях, а также для разработки методов ранней диагностики и эффективных методов лечения онкологических и других социально-значимых заболеваний.

В настоящей лекции дан обзор последних экспериментальных и теоретических исследований в области фемтосекундной лазерной спектроскопии биологических хромофоров, проведенных в Лазерном центре ФТИ им. А.Ф.Иоффе. В этих исследованиях в качестве молекулярных зондов использовались биологические растворы коэнзимов NADH и FAD, которые являются регуляторами и индикаторами окислительно-восстановительных реакций в клетках живых организмов. В этих исследованиях получен целый ряд новых важных результатов. Установлена природа существования нескольких времен жизни в обоих хромофорах, тесно связанная с влиянием внутримолекулярного электростатического поля на вероятность безызлучательной релаксации возбужденных молекул. Предложена модель, описывающая каналы релаксации и переноса энергии в возбужденных состояниях биологических хромофоров. Создан и апробирован принципиально новый метод поляризационной модуляционной pump-probe спектроскопии с суб-пикосекундным временным разрешением и чувствительностью, на порядки превышающей чувствительность других известных методов. Обнаружен и исследован процесс анизотропной пикосекундной колебательной релаксации в молекулах NADH. Предложен и реализован прямой метод определения относительных концентраций «свернутых» и «развернутых» конформаций молекул NADH. Разработаны модели, описывающие затухание поляризованной люминесценции молекул NADH, находящихся в составе молекул протеинов. Полученные результаты могут привести к существенному прогрессу в понимании биохимических процессов, происходящих в живой клетке.

- [1] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Beltukov, Y. M., Semenov, A. A., Vasyutinskii, O. S., Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 18155–18168 (2020).
- [2] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Rubayo-Soneira, J., Smolin, A. G., Vasyutinskii, O. S., J. Phys. Chem. B, 124 (47), 10682–10697 (2020).
- [3] Gorbunova, I. A., Sasin, M. E., Golyshev, D. P., Beltukov, Y. M., Semenov, A. A., Vasyutinskii, O. S., J. Phys. Chem. B (2021) <https://arxiv.org/submit/3733367>

Нанюглероды в полимерном материаловедении. Настоящее. Перспективы.

Возняковский А.П.

НИИ синтетического каучука, Санкт-Петербург

К настоящему времени, синтетические возможности получения полимеров с новой архитектурой цепи и, соответственно, с новым комплексом физико-химических параметров, ограничены существующей мономерной базой, расширение которой в обозримом будущем маловероятно. В этих реалиях, наиболее перспективным путем преодоления ограничения синтетических возможностей при получении резин с резко улучшенным комплексом свойств считается переход к композиционным материалам с размером частиц наполнителя, относящихся к наноразмерному диапазону - получению нанокмполитов (НК)

В последние два десятилетия из известного спектра нанодисперсных веществ особое внимание исследовательских групп, работающих в области полимерного материаловедения, привлекает семейство аллотропных форм нанюглерода с sp^2 гибридизацией атомов углерода – углеродные наноматериалы (УНМ): фуллерены, нанотрубки, графен. Общим для этого ряда нанюглеродов является то, что поверхность их частиц сформирована монослоем атомов углерода. Однако значительное различие в морфометрических параметрах частиц позволяет рассматривать эти нанюглероды как совершенно разные вещества.

При планировании использования нанюглеродов в качестве модификатора необходимо также учитывать, что в виде коммерческого продукта УНМ представляют собой не отдельные наночастицы, а агрегаты и агломераты частиц, свойства которых значительно отличаются от свойств индивидуальных наночастиц. Таким образом, планирование формирования нанокмполитов требует одновременного учета значительного количества разнообразных факторов.

Переходя к перспективам применения УНТ в полимерном материаловедении можно отметить, что это направление находится в стадии интенсивного роста исследовательских работ, но не выходящих пока за рамки лабораторных экспериментов.

В настоящее время сложно предсказать какая форма нанюглерода найдёт более широкое использование в полимерном материаловедении. Скорее всего, каждая форма найдёт свою нишу. Следует, однако, отметить, что время первоначальных успехов прошло. Будущее полимерных нанокмполитов должно базироваться на фундаментальных исследованиях физики наноструктур.

Закономерности высвобождения низкомолекулярных веществ из алифатических полиэфиров медицинского назначения

Голубева Е.Н.¹, Чумакова Н.А.²

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Полимерные материалы на основе алифатических полиэфиров используют для создания изделий медицинского назначения, в том числе лекарственных форм пролонгированного действия, хирургических нитей и штифтов, временных протезов различных тканей и органов. Данные полимеры разлагаются в организме за времена от нескольких недель до нескольких месяцев с образованием нетоксичных кислот. Часто в полимерную матрицу вводят добавки различной природы: питательные вещества, гормоны, факторы клеточного роста, низкомолекулярные противовоспалительные препараты и т.д. Основной характеристикой допированного полимерного материала медицинского назначения является кинетика высвобождения допанта в ходе набухания и гидролитической деградации полимерной матрицы в водной среде. На форму кинетической кривой влияет степень полимеризации, строение и упаковка полимерных цепей, пространственное распределение допанта в полимерной матрице, а также механизм и скорость гидролитической деградации полимера.

В настоящей работе спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в варианте методики спинового зонда была использована для установления основных закономерностей высвобождения нитроксильных спиновых зондов, в том числе спин-меченых биологически активных веществ, из микрочастиц, вспененных материалов и пленок на основе поли-D,L-лактида и полилактогликолида. На основании совместного анализа кинетических кривых высвобождения допантов, изменения формы спектров зондов в набухших полимерных пленках, а также оптических и СЭМ микрофотографий образцов, было установлено, что основным путём высвобождения парамагнитного вещества из полимерной матрицы в жидкую среду является диффузия в порах, заполненных жидкостью, которые предположительно образуются в результате автокаталитического гидролиза алифатических полиэфиров. Предложена диффузионная модель описания кинетических кривых высвобождения допантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-06059).

Связь тропосферных возмущений с динамическими процессами в ионосфере

*Голубков М.Г.¹, Борчевкина О.П.^{2,3}, Карпов И.В.^{2,3}, Курдяева Ю.А.²,
Адамсон С.О.¹, Голубков Г.В.^{1,4}, Ванг П.К.^{5,6}, Дьяков Ю.А.^{1,6}*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
2. КФ ИЗМИРАН, Калининград, Россия
3. БФУ им. И. Канта, Калининград, Россия
4. НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
5. Национальный университет Ченг Кунг, Тайнань, Тайвань
6. Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

Определение физических механизмов передачи энергии тропосферных возмущений в ионосферу является одной из фундаментальных проблем физики атмосферы. К таким возмущениям приводят регулярные (прохождение солнечного терминатора) и нерегулярные (метеорологические шторма, землетрясения, солнечные затмения и др.) события. В настоящей работе приведены результаты наблюдения тропосферных и ионосферных возмущений в периоды прохождения солнечного терминатора, солнечного затмения и метеорологического шторма. Лидарное зондирование показало, что во время развития этих событий в тропосфере формируются области с заметным повышением амплитуд вариаций плотности, давления и температуры с периодами, соответствующими акустическим и внутренним гравитационным волнам. Одновременные спутниковые измерения демонстрируют отклик ионосферы на тропосферные возмущения. По данным экспериментов для каждого из событий определены характерные периоды, временные и пространственные масштабы вариаций, а также время отклика ионосферы на тропосферные возмущения. Обсуждается вопрос о влиянии тропосферных возмущений на работу глобальных навигационных спутниковых систем.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер АААА–А19–119010990034–5) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований совместно с Правительством Калининградской области (грант 19–45–390005), Министерства науки и технологии Тайваня (грант MOST 109–2111–М–001–001), Академии наук Тайваня (грант AS–TP–107–M10).

Статус реализации проекта создания синхротронного источника поколения 4+ ЦКП «СКИФ»

Зубавичус Я.В.¹, Левичев Е.Б.¹, Бухтияров В.И.²

1. ЦКП «СКИФ» филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в наукограде Кольцово, Кольцово
2. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В докладе представлены основные характеристики синхротронного источника поколения 4+ ЦКП «СКИФ», а также статус реализации проекта. Создание уникальной установки класса мегасайенс ЦКП «СКИФ» - одно из ключевых мероприятий развития исследовательской инфраструктуры в РФ, реализуемых в рамках Национального проекта «Наука и университеты».

Ускорительный комплекс ЦКП «СКИФ» включает линейный ускоритель на 200 мэВ, кольцевой предускоритель-бустер на полную энергию 3 ГэВ и основной накопитель. Длина орбиты основного накопителя 476 м. Проектное значение эмиттанса основного накопителя ЦКП «СКИФ» составляет 75 нм·рад, что к моменту предполагаемого запуска комплекса в 2024 году будем рекордно низким в мире. Данный факт позволяет отнести ЦКП «СКИФ» к наиболее совершенным источникам синхротронного излучения поколения 4+.

Помимо ускорительного комплекса, к 2024 году должен быть запущен комплекс экспериментальных станций первой очереди, включая станции 1-1 «Микрофокус», 1-2 «Структурная диагностика», 1-3 «Быстропротекающие процессы», 1-4 «XAFS спектроскопия и магнитный дихроизм», 1-5 «Диагностика в высокоэнергетическом рентгеновском диапазоне» и 1-6 «Электронная структура».

В докладе кратко обсуждаются оптические схемы станций, реализуемые на них рентгеновские методы, а также основные направления планируемых исследований и принципы пользовательской политики.

Кратко описаны планы перспективного развития центра, включая дорожную карту запуска экспериментальных станций второй очереди.

Сколько изомеров у металлических кластеров?

Игнатов С.К.¹, Разуваев А.Г.¹, Пантелеев С.В.¹, Масунов А.Е.²

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

2. University of Central Florida, Orlando, USA

Металлические кластеры нано- и субнанометрового размера, которые интенсивно исследуются уже несколько десятилетий, являются физико-химическими объектами, не имеющими простой и надежной теории их химического строения. В отличие от органических молекул, структуру которых легко предсказать на основе простых принципов, структура металлических кластеров может быть предсказана только на основе квантово-химических расчетов. При этом изомеры кластеров, полученные, например, при глобальной оптимизации, часто демонстрируют удивительное структурное разнообразие, зависящее от размера, спинового состояния и природы металла. Как с фундаментальной, так и с практической точек зрения было бы исключительно интересно получить весь набор структур, которые могут существовать для данного типа металла и размера кластера n (нуклеарности), а также установить количество всех возможных изомеров N в зависимости от n . В настоящем исследовании мы методом DFT (BP86/6-31G(d)) изучаем структуры максимально возможного числа изомеров кластеров магния Mg_n ($n = 2-13$). С этой целью различными методами сгенерированы обширные наборы исходных структур (около 9000 структур), для которых проведена оптимизация геометрии. Найденные локальные минимумы затем классифицированы с целью установления набора неизоморфных изомеров. Обнаружено, что число возможных уникальных изомеров N быстро растет с числом атомов n ; однако оно значительно меньше, чем количество возможных неизоморфных графов, которые существуют для данного n . Число изомеров, найденных в ходе DFT оптимизации, составляет 543 и растет с n примерно как n^4 , тогда как N экстраполированное к бесконечному числу стартовых структур растет как n^8 . Структуры, найденные на уровне DFT, были использованы для параметризации двух эмпирических потенциалов – Гупты (GP) и модифицированного Саттона-Чена (SCG3), описывающих взаимодействия Mg–Mg. С помощью этих потенциалов, расширенные наборы структур Mg_2-Mg_{55} (до 30000 структур каждой нуклеарности) были оптимизированы для получения зависимости $N(n)$ в непрерывном диапазоне $n = 2-30$ и для отдельных n при $n = 31-55$. Обнаружено, что потенциал SCG3, который ближе к результатам DFT, дает количество возможных изомеров, растущее примерно как $n^{8.9}$, тогда как потенциал GP дает зависимость $n^{4.3}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 20-03-00282, 18-43-520012)

Теоремы Бриллюэна и Купманса для систем с открытыми электронными оболочками

Плахутин Б.Н.

Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Теоремы Бриллюэна и Купманса играют важную роль в методах SCF. Эти теоремы устанавливают взаимосвязи между различными расчетными характеристиками, которые широко используются в различных приложениях. С другой стороны, выполнимость этих двух теорем *применительно к системам с открытыми оболочками* ставится в ряде работ под сомнение. Примером этого являются утверждения [1-3] о том, что в методе ROHF не выполняются ни теорема Бриллюэна [1], ни теорема Купманса [2,3].

Проведенный нами анализ этой проблемы [4-8] показал, что одним из источников противоречия в теории являются сами исходные формулировки этих теорем (данные авторами этих теорем). Эти формулировки не содержат в явном виде те новые вариационные условия, которые составляют суть этих фундаментальных теорем.

Нами впервые дана точная формулировка вариационного условия, лежащего в основе теоремы Купманса [6,7]. а также предложена новая формулировка теоремы Бриллюэна для систем с открытыми оболочками [8]. Для обеих формулировок получены строгие аналитические доказательства. На этой основе разработаны новые (*канонические*) формы методов ROHF и UHF, удовлетворяющие теоремам Бриллюэна и Купманса. Последующий анализ этих методов привел к неожиданным результатам [6-7]. Для систем, описываемых одним слэтеровским детерминантом, канонические методы ROHF и UHF являются *физически эквивалентными*. Для орбитально вырожденных систем, канонический ROHF дает *расширенный спектр* орбитальных энергий [7]. По своему физическому смыслу, этот спектр аналогичен спектру энергий одноэлектронных ионизаций, разрешенных правилами отбора.

- [1] I. Shavitt and R. J. Bartlett, *Many-body methods in chemistry and physics* (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd edition (New York, John Wiley & Sons, 2007).
- [3] В. И. Барановский, *Квантовая механика и квантовая химия* (М.: Академия, 2008).
- [4] B. N. Plakhutin and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 12386 (2009).
- [5] E. R. Davidson and B. N. Plakhutin, *J. Chem. Phys.* **132**, 184110 (2010).
- [6] B. N. Plakhutin and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **140**, 014102 (2014).
- [7] B. N. Plakhutin, *J. Chem. Phys.* **148**, 094101 (2018).
- [8] B. N. Plakhutin, *J. Chem. Phys.* **153**, 224110 (2020).

Эффекты синергизма в биметаллических катализаторах, полученных лазерным электродиспергированием металлов

*Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Тарханова И.Г.,
Шилина М.И.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) металлов обеспечивает равномерное покрытие внешней поверхности носителей частицами металлов строго фиксированного размера, состава и формы [1]. Катализаторы, полученные этим методом, характеризуются необычно высокой эффективностью при сверхнизком (до 0.001вес.%) содержании металлов. Метод ЛЭД использовали для последовательного осаждения на оксид алюминия, Сибунит и ВОПГ двух металлов (Au, Ni, Pd, Co) и для совместного нанесения металлов путем диспергирования сплава NiPd или смеси порошков Ni, Mo и W. Наночастицы Pd и Pt также осаждали на Co-модифицированные цеолиты. Структура полученных катализаторов изучена методами СЭМ, ПЭМ, РФЭС и ИК ДО-спектроскопии. Различия в строении и свойствах биметаллических катализаторов ЛЭД, их химически синтезированных и монометаллических аналогов найдены в ряде экологически важных процессов, в их числе гидродехлорирование (ГДХ), окисление CO и CH₄, окислительное обессеривание углеводородного сырья.

Эффекты усиления действия наночастиц Pd и Au при одновременном или последовательном введении Ni в состав катализаторов на оксиде алюминия и Сибуните обнаружены в ГДХ хлорбензола и в окислении монооксида углерода кислородом. В анаэробных условиях на AuNi/Al₂O₃ при комнатной температуре происходит диспропорционирование CO с образованием углерода и CO₂. Осаждение наночастиц Pt на Co-ZSM-5 существенно расширило температурный интервал селективного окисления CO в присутствии H₂. Совместным нанесением Ni, Mo или W на оксид алюминия получены эффективные и стабильные катализаторы окисления сероуглеводородов пероксидом водорода, их монометаллические аналоги менее активны. Рассмотрены особенности строения и причины синергических эффектов действия биметаллических катализаторов ЛЭД.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

1. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др. // ЖФХ, 2021. Т. 95. С. 348-373.

Универсальный метод химического приготовления атомарно - чистых поверхностей полупроводников с заданной реконструкцией

Терещенко О.Е.
ИФП СО РАН, Новосибирск

Развитие методов получения атомарно-чистых, структурно-упорядоченных поверхностей A^3B^5 с определенной атомной сверхструктурой без использования техники молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) является актуальной задачей технологии многих полупроводниковых приборов. Основной вопрос заключается в том, как в отсутствие молекулярных пучков приготовить атомарно-чистые и структурно-упорядоченные поверхности полупроводниковых соединений A^3B^5 при низкой температуре прогрева в вакууме? Под низкой, понимается температура значительно (на 200 град.) ниже температуры десорбции оксидов с поверхностей этих полупроводников. Решение заключается в предварительном удалении оксидов с поверхности полупроводника в жидком растворе и создании на поверхности пассивирующего слоя с низкой температурой десорбции, предотвращающего образование сильной связи остаточных загрязнений с поверхностными атомами полупроводника. При этом, как растворение оксидов, так и образование пассивирующего слоя должны проходить без коррозии самого кристалла полупроводника.

В докладе будут представлены результаты по изучению физико-химических процессов, лежащих в основе приготовления атомарно-чистых, структурно-упорядоченных поверхностей полупроводниковых соединений A^3B^5 , A^2B^6 и A^4B^6 и изучению их электронных и оптических свойств, а также практическому применению разработанного метода в различных приложениях. Показано, что стехиометрия большинства изученных поверхностей, приготовленных обработкой в безводном растворе хлороводорода в изопропиловом спирте (НСІ-ИПС), при прогревах в вакууме ведёт себя аналогично поверхностям, выращенным методом МЛЭ. На поверхностях полупроводниковых соединений после химической обработки и последующего прогрева в вакууме наблюдаются сверхструктурные перестройки, ранее наблюдавшиеся только на поверхностях, выращенных методом МЛЭ. Таким образом, методика приготовления поверхности в безводном растворе хлороводорода в изопропиловом спирте является универсальной для полупроводников A^3B^5 , A^2B^6 и A^4B^6 и позволяет получать поверхности, не уступающие по качеству поверхностям, выращиваемым методом МЛЭ.

Работа поддержана проектом РФФИ № 21-52-12024.

Концепция эффективных состояний атомов-в-соединениях, псевдопотенциалы и потенциалы внедрения для моделирования электронной структуры материалов с лантаноидами и актиноидами

*Титов А.В., Ломачук Ю.В., Мальцев Д.А., Шахова В.М., Скрипников Л.В.,
Мосягин Н.С.*

НИЦ «Курчатовский институт» –ПИЯФ, Гатчина

Достижения в создании мегаустановок для экспериментального изучения электронных структур атомного масштаба, таких как рентгеновские лазеры на свободных электронах и синхротроны четвертого поколения [1], открывают новую эру в исследовании материалов, содержащих тяжелые переходные металлы (d-элементы), лантаноиды и актиноиды (f-элементы). Однако теоретические возможности их изучения ограничены трудностями их квантово-химического описания: (1) нужно учитывать релятивистские и корреляционные эффекты на самом высоком уровне; (2) соединения d, f-элементов часто имеют ярко выраженную многоконфигурационную структуру и высокую плотность низколежащих электронных состояний. В результате возможности прямого неэмпирического исследования материалов, содержащих d, f-элементы, с необходимой точностью могут быть заблокированы из-за неприемлемых вычислительных затрат. Альтернативный способ изучения таких материалов состоит в сведении его к исследованию молекулярного типа для фрагмента кристалла, предполагая, что релаксация остальной части кристалла пренебрежимо мала. В этом случае влияние среды на фрагмент учитывается с помощью приближенного потенциала внедрения, чтобы улучшить качество описания свойств и процессов, локализованных на фрагменте, используя более широкие возможности его изучения молекулярными методами.

В докладе обсуждаются концепции «атомов-в-соединениях» [2] и «подстраиваемых под соединение» потенциалов внедрения кластера в кристалл [3,4], обсуждается их тесная связь друг с другом и с теорией псевдопотенциала остова. Анализируются перспективы развития этих подходов для исследований материалов как с точечными дефектами, содержащими актиноиды [3,4], так и с периодически расположенными d, f-элементами [5] в кристалле. Показано, что современные методы релятивистской квантовой химии могут стать надежным инструментом и для анализа доступных экспериментальных данных, и для предсказания свойств таких материалов на уровне точности молекулярных расчетов.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 20-13-00225.

[1] M. Chergui, *Structural Dynamics* 3, 031001 (2016).

[2] A. Titov, Y. Lomachuk, and L. Skripnikov, *Phys.Rev.A* 90, 052522 (2014).

[3] Yu. V. Lomachuk et al., *Phys.Chem.Chem.Phys.* 22, 17922 (2020).

[4] D. A. Maltsev et al., *Phys.Rev.B* 103, 205105 (2021).

[5] V. M. Shakhova et al., to be published (2021).

Сенсорные свойства металл-оксидных смешанных систем при взаимодействии наночастиц

*Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н.,
Курмангалеев К.С., Трахтенберг Л.И.*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Способ формирования чувствительного слоя и взаимодействие наночастиц оказывает существенное влияние на эффективность сенсоров. Малые нанокластеры, сенсibiliзирующие в композите сенсорный отклик в результате диссоциации кислорода на поверхности наночастиц, содержат больше каталитически активных дефектов, чем частицы в смесях стандартных нанопорошков, размер которых составляет около 50 нм. Дефекты катализируют образование кислородных атомов, при этом образующиеся атомы оказываются связанными с ними, что увеличивает затраты энергии на десорбцию кислорода и, в том числе, на переход атомов с каталитически активных частиц на частицы, определяющий проводимость композита. Поэтому сенсibiliзация сенсорного отклика проявляется в импрегнированных композитах при более высоких температурах, чем стандартных смесях, и заметно эффективнее вследствие повышенной концентрации дефектов.

Изучена зависимость максимального сенсорного отклика на 1100 ppm H₂, на примере системы ZnO-In₂O₃, от содержания ZnO в композитах, полученных методом импрегнирования. Как в системе, сформированной при смешении коммерческих порошков оксидов индия и цинка, так и для импрегнированного композита, зависимость максимального отклика от концентрации ZnO характеризуется наличием максимума в районе 20%. В то же время при всех составах импрегнированных композитов абсолютное значение максимального сенсорного отклика в 1,3-1,5 раз превышает максимальный отклик композитов, сформированных смешением компонентов.

Одной из основных причин такого эффекта также является значительно меньший размер нанокластеров оксида цинка в импрегнированном композите по сравнению с размером нанопорошка ZnO в смешанном композите. Меньшая прочность связи в кристаллической решетке малых кластеров приводит к значительному снижению энергии образования вакансий, являющихся активными центрами сенсорного процесса. В результате наблюдается увеличение концентрации этих центров в решетке кластеров, что и обуславливает увеличение сенсорной активности композита.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и грантов РФФИ №№ 18-29-25038_мк, 19-07-00251_а и 20-07-00158_а.

Новые гетерогенно-каталитические превращения напряженных карбоциклических соединений

Флид В.Р., Замалютин В.В., Безденежных В.А.

МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, Москва

Каталитические процессы с участием коммерчески доступных соединений норборненового ряда открывают исключительные возможности для синтеза труднодоступных полициклических соединений. Использование различных синтетических приемов позволяет разрабатывать уникальные стратегии получения карбоциклических структур [1].

Методы и подходы металлокомплексного катализа, безусловно, оправданные в «малой химии», часто не технологичны при получении значительных количеств мономеров и полупродуктов, к которым относятся соединения норборненового ряда, применяемые в нефтехимических производствах и полимерной промышленности.

Разработка новых технологичных гетерогенных катализаторов, сохраняющих положительные качества гомогенных (высокая удельная активность, регио- и стереоселективность), является важным и своевременным этапом развития направления эффективного использования напряженных каркасных соединений. Гетерогенный катализатор, часто функционирующий в более жестких условиях, может легко разрушить напряженную карбоциклическую систему. На примере реакций гомодимеризации, аллилирования и гидрирования норборнадиена (НБД) и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем, валентной изомеризации НБД в квадрициклан, показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня. Исследованы пути конструирования гетерогенных никелевых, кобальтовых и палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Новые технологичные гетерогенные катализаторы позволяют количественно получать индивидуальные продукты. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес в качестве сомономеров для получения модифицированных каучуков и газоразделительных мембран. Проведено сопоставление эффективности гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

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

Плазменно-каталитические превращения устойчивых органических субстратов при стимулировании микроволновым излучением

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

Представлены экспериментальные результаты и теоретический анализ превращения устойчивых нефтяных и растительных субстратов в плазменно-каталитическом режиме при стимулировании микроволновым облучением. Главной особенностью разработок являлось создание каталитических систем генерирующих плазму при облучении бегущей волной микроволнового излучения (МВИ).

Эксперименты по превращению органических субстратов были проведены на оригинальной лабораторной микроволновой установке, совмещенной с системой ректификации [1, 2]. Эксперименты проводили при пропускании газового элюента в области индуцированных облучением температур 300-750°C, регулируемой путем изменения силы тока.

Пористые углеродные адсорбенты и наноразмерные железо- и никельсодержащие кластеры, сформированные на поверхности лигнина, обладают высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь - от 8 до 12. Превращение лигнина, содержащего на поверхности наноразмерные железо- и никельсодержащие кластеры, в плазменно-каталитическом режиме может протекать по двум направлениям: с образованием синтез-газа и ароматических кислородсодержащих соединений с конверсией 60-65% при селективности в образовании целевых продуктов до 92-95%. Изучено скоростное превращение гудрона, а также совместное превращение гудрона и лигнина в присутствии катализаторов, обладающих высоким значением диэлектрических потерь, в углеводородные компоненты топлив и мономеры с конверсией 80 и 77%, соответственно. На основе углеродсодержащего остатка переработки лигнина разработан способ получения однородно-пористого адсорбента с величиной основных пор 3.8 нм, проявляющего высокую активность в хемосорбции аренов [3,4].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект № 21-13-00457.

Литература:

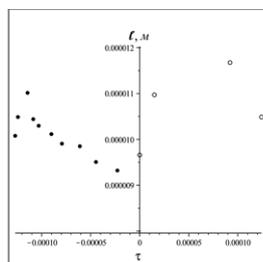
- [1] M.V.Tsodikov, G.I.Konstantinov, A.V.Chistyakov, O.V. Arapova, M.A.Perederii // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Т. 292. P. 315-320.
- [2] M.V. Tsodikov, O.G. Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, O.V. Bukhtenko, Yu.V. Maksimov, D.I. Kirdyankin, and A.Yu. Vasil'kov // *Journal of Nanoparticle Research*. 2018. V. 20. №3, P. 86-101.
- [3] Патент РФ № 2724252, 2020
- [4] M.V. Tsodikov, S.A. Nikolaev, A.V. Chistyakov, O.V. Bukhtenko, A.A. Fomkin // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Т. 298. С. 110089

Оптическая диагностика статистических особенностей диоксида углерода вблизи критической точки.

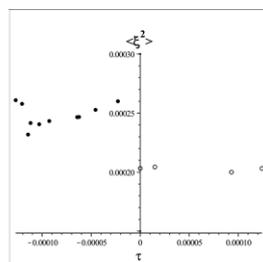
Чайкина Ю.А., Уманский С.Я.
ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

В настоящее время уникальные особенности сверхкритического CO₂ как основного растворителя «зеленой химии» связывают с локальной неоднородностью флюида. На малых длинах (несколько координационных сфер) локальную неоднородность подтверждают результатами малоуглового рентгеновского рассеяния (1960-2000 гг.), теоретические исследования (1990-2020 гг.) ведут различными численными методами.

Первый эксперимент, позволивший установить пространственную неоднородность критического CO₂ на длинах ~ 1000 нм, был проведен в 2008 г. [1]. Его анализ был выполнен в [2] рамках гибридной модели рассеяния света критическими средами [3] и впервые дал информацию о температурной зависимости корреляционной длины критических флуктуаций плотности ℓ и относительного значения дисперсии плотности $\langle \xi^2 \rangle$; температура T представлена безразмерным параметром $\tau = |T - T_c|/T_c$, где T_c – критическая температура. Тем самым была впервые проведена прямая диагностика статистических характеристик критического флюида по данным о малоугловом релеевском рассеянии света.



Температурная зависимость корреляционной длины критических флуктуаций плотности



Температурная зависимость критической дисперсии плотности

В докладе выполнено подробное обсуждение полученных результатов, существенно расходящихся с классическим представлением о критическом состоянии флюида.

Эти результаты могут быть непосредственно использованы при расчете локальных процессов переноса в критических флюидах, объясняющих аномалии критического теплообмена. Опосредованно – для восстановления в аналитической форме парной корреляционной функции, контролирующей процессы критической сольватации и импрегнации.

Также будут обсуждены особенности измерений [1], позволяющие рекомендовать [1] как основу для оптической диагностики статистических особенностей неполярных критических флюидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания, государственный регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7.

1. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.М., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2008, №3. С.30.
2. Chaikina Yu.A. Russ.J.Phys.Chem.B, 2018. V.12. P.1182
3. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. Chem.Phys.2020. V.536. P.110795

Муаровые алмазоподобные 2D материалы: особенности структур, их свойства и перспективы применений

Чернозатонский Л.А.
ИБХФ РАН, Москва

В 2009г [1] было показано, что при адсорбции атомов водорода (или фтора) на поверхность бислойного графена с обычной для графита АВ упаковкой происходит их структурное изменение – слои соединяются между собой, образуя алмазо-подобные пленки нм толщины – названные *диаманами*. А в 2020 году диаман, а также F-диаман, были реализованы путем гидрирования (Carbon 169, 129, 2020) и фторирования (Nat. Nanotechnol. 15, 59, 2020) биграфена из нескрученных слоев. Они имеют ширину запрещенной зоны E_g около 3 эВ.

В докладе приводятся результаты исследования гидрированных и фторированных двухслойных структур, скрученных под близким к 30° углом θ , состоящих из двух монослоев графена (G) или гексагонального нитрида бора (h-BN) с межслоевыми ковалентными связями (диаманы - $Dn\theta$, борнитраны - $BNn\theta$). Рассмотрены структуры на основе соразмерных (Муаровых) сверхрешеток [2-4], а также на основе несоразмерного молекулярного квазикристалла (QC) [5].

Наши расчеты *ab initio* показали, что подобная двусторонне функционализированная структура энергетически устойчива, имеет ширину запрещенной зоны больше, чем у аналогичных структур с обычной упаковкой слоев АА и АВ. Из-за специфичности их атомного строения электронные, оптические и механические свойства существенно отличаются от алмазоподобных, формируемых из нескрученных 2D слоев.

Рассчитаны упругие постоянные обычных АА, АВ и скрученных двухслойных систем. Показано, что алмазоподобные муаровые структуры и квазикристалл твёрже «алмазного» алмаза $Dn-AB$ [5, 6].

Для идентификации рассмотренных муаровых структур (на примере $Dn21$ и $BNn21$) были рассчитаны ИК- и КР-спектры [3,4]. Спектральные отпечатки скрученных структур имеют множество пиков из-за наличия искаженных межслоевых связей в его атомной сверхрешетке, отличные от ранее исследованных алмазоподобных. Эти пики могут облегчить экспериментальное обнаружение рассматриваемых скрученных структур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-02-00558).

[1] L.A.Chernozatonskii, P.B.Sorokin, A.G.Kvashnin, D.G. Kvashnin, JETP Lett. 2009, 90, 134

[2] L. Chernozatonskii, V. Demin, and D. Kvashnin. Appl. Phys. Lett. 2020, 117, 253104 (2020)

[3] L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, and M. M. Maslov, Applied Surface Science 537, 148011 (2021)

[4] L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, and M. M. Maslov, Applied Surface Science (in press 2021)

[5] L. Chernozatonskii, V. Demin, and D. Kvashnin. (in press 2021)

Метод спинового зонда для установления молекулярной организации материалов на основе оксида графита – возможности и перспективы

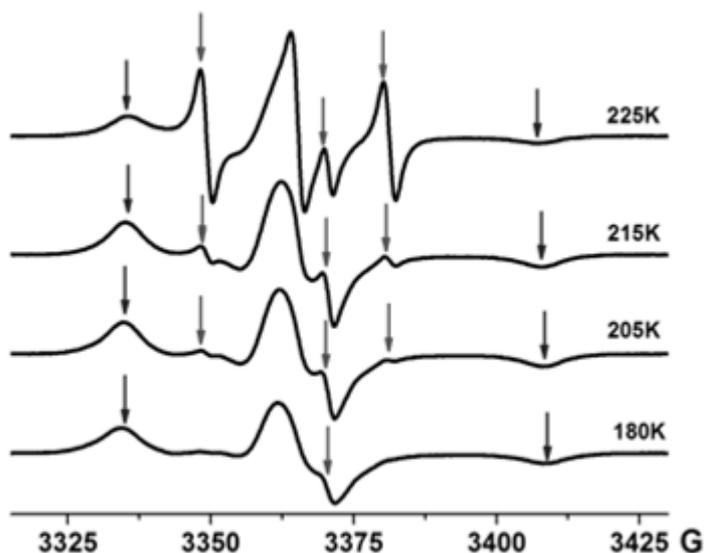
Чумакова Н.А.^{1,2}, Ребрикова А.Т.², Воробьев А.Х.², Коробов М.В.², Янкова Т.С.², Каплин А.В.², Аствацатуров Д.А.², Попов Д.С.², Матвеев М.В.²

1. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова

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

Метод спинового зонда давно и успешно применяется для изучения структуры и динамики различных молекулярно-организованных систем, таких как жидкие кристаллы, мембраны, мицеллы, ионные жидкости и др. Однако для анализа материалов из оксида графита данный подход до настоящего времени использовался только в работах авторов этого доклада. В докладе будут продемонстрированы возможности метода спинового зонда для определения подвижности молекул полярных жидкостей, интеркалированных в межплоскостное пространство оксида графита, а также для изучения фазовых превращений в системах «оксид графита – полярная жидкость» и для установления ориентационной упорядоченности слоев в мембранах из оксида графита.

В качестве иллюстрации на рисунке показана температурная зависимость спектров ЭПР стабильного радикала ТЕМРО в системе «оксид графита ВГО – ацетонитрил», демонстрирующая присутствие подвижной жидкости в межплоскостном пространстве при температуре ниже температуры замерзания свободной жидкости.



Спектры ЭПР системы «ТЕМРО - ВГО - СН₃CN». Сигналы радикалов с низкой и высокой вращательной подвижностью отмечены синими и красными стрелками соответственно. Собственный сигнал оксида графита отмечен зеленой стрелкой.

Работа выполнена в рамках госзадания № ААААА20-120021390044-2 и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-19120).

Гомогенный катализ реакции Сузуки-Мияуры с арилхлоридами

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Бабенко Т.А.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

Для катализа реакции кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными производными, известной под названием реакции Сузуки-Мияуры, применяется множество различных палладиевых каталитических систем, базирующихся на использовании гомогенных и гетерогенных предшественников катализатора. При этом в соответствии с общепринятыми представлениями, в ходе этого процесса вне зависимости от природы используемого предшественника в реакционной системе *in situ* образуются несколько постоянно превращающихся друг в друга потенциально активных форм палладия – истинно растворенные молекулярные комплексы, наноразмерные частицы в растворе и/или на поверхности твердого катализатора и грубодисперсная фаза металлического палладия. При этом вклад каждой из таких форм в общую конверсию субстрата остается неизвестным и может меняться в зависимости от условий проведения процесса.

Для различения механизмов гомогенного и гетерогенного (включая наноразмерный) катализа в реакции Сузуки-Мияуры с наиболее доступными, но при этом наименее реакционноспособными арилхлоридами нами был использован подход, базирующийся на исследовании закономерностей дифференциальной селективности реакции, значение которой не зависит от изменяющейся при смене условий реакции концентрации активного катализатора, а определяется исключительно его природой. Дифференциальная селективность реакции Сузуки-Мияуры в условиях конкуренции пары арилхлоридов или пары арилборных кислот, оцениваемая с помощью построения так называемых фазовых траекторий реакции, оставалась постоянной при варьировании природы и концентрации палладиевого предшественника катализатора, а также при использовании добавок соединений-восстановителей и стабилизаторов коллоидного палладия. Этот результат указывает на протекание катализа в растворе с участием молекулярных комплексов палладия, поскольку при варьировании перечисленных параметров проведения реакции состав растворенных комплексов остается неизменным. При этом при использовании нанесенных гетерогенных предшественников катализатора, а также в силу нелинейного характера процесса образования наноразмерных и более крупных частиц металлического палладия, размер и форма твердых частиц катализатора будут изменяться при варьировании этих условий, что в случае их каталитической активности должно было бы приводить к изменению наблюдаемой величины дифференциальной селективности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00051

Суперосновный катализ в химии ацетилена: за пределами классики и традиций

Шмидт Е.Ю., Трофимов Б.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

В докладе будут представлены новые уникальные реакции ацетилена и его гомологов, протекающие в суперосновных каталитических системах гидроксид (алкоксид) щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель,¹ а именно, винилирование кетонов² и кетиминов;³ этинилирование альдегидов и кетонов,⁴ альдиминов и кетиминов;⁵ каскадные сборки сложных молекул, в которых винилирование и этинилирование реализуются как чередующиеся стадии.¹ Будет рассмотрена пентасольватная модель (B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) суперосновных систем, в которой супероснование представлено комплексами KOH·5DMSO (KOBu^t·5DMSO) и хорошо описывает элементарные стадии указанных реакций.⁶

1. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1117.
2. (a) Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Ivanova E.V., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1813; (b) Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N. V., Ivanova E.V., Ushakov I.A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6880.
3. Bidusenko I.A., Schmidt E.Yu., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Afonin A.V., Trofimov B.A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2611.
4. Schmidt E.Yu., Cherimichkina N.A., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4663.
5. (a) Bidusenko I.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A., Trofimov B.A., *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4845; (b) Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Demyanov Y.V., Ushakov I.A., Trofimov B.A., *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 5875; (c) Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Demyanov Y.V., Ushakov I.A., Vashchenko A.V., Trofimov B.A. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3417.
6. Vitkovskaya N.M., Orel V.B., Kobychhev V.B., Schmidt E.Yu., Trofimov B.A. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**; e25689.

Устные доклады

Параметризация силового поля Amber для расчёта свойств комплексов хитозан-микроРНК

Авдошин А.А.¹, Наумов В.С.¹, Коеппен С.² Colombi L.C.², Игнатов С.К.¹

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

2. University of Bremen, Bremen

РНК это полимерная молекула, участвующая в кодировании, декодировании, регуляции и экспрессии генов. МикроРНК участвует в транскрипционной и посттранскрипционной регуляции генов путем РНК-интерференции. РНК применяется в медицине и косметологии, в том числе в качестве противовозрастных кремов и препаратов для лечения онкологических заболеваний. Для проникновения в клетку микроРНК должна преодолеть биологические барьеры в виде агрессивных биологических сред, таких как желудочный сок, физический барьер в виде слизи в кишечнике и плотные контакты стенок кишечника. Для увеличения биодоступности РНК требуется защита в виде систем направленной доставки лекарств. Хитозан является одним из наиболее перспективных материалов для таких носителей благодаря многим полезным свойствам, таким как мукоадгезия (возможность проникать сквозь плотные контакты), легкость модификации аминогруппы, низкой стоимостью и биосовместимостью.

Экспериментальное исследование хитозана осложнено сильной зависимостью свойств от степени ацелирования и длины полимерных цепей. Поэтому молекулярная динамика (МД) может выступать в качестве инструмента исследования таких материалов. В настоящее время не существует единого силового поля (СП) для расчета структуры и свойств хитозана и микроРНК. С целью разработки такого СП в настоящей работе рассчитаны геометрии и заряды остатков хитозана квантово-химическими методами (ВЗРW91/6-311G(d, p) и HF/6-31G*), и оценены силовые константы их связей и угловых параметров с помощью современного варианта метода выборки по конфигурациям (*hamiltonian replica exchange*). Полученные величины верифицируются путем сопоставления с результатами эксперимента и расчетов в СП GROMOS 56A_{CARBO_CHT}. Найденные молекулярные параметры использованы для модификации СП AMBER, которое дополнено остатками немодифицированного, протонированного и ацилированного хитозана.

С помощью модифицированного СП моделируется комплекс хитозан – микроРНК при различных степенях ацелирования и протонирования хитозана, проанализированы геометрии и термодинамические константы данных комплексов с помощью метода потенциала средней силы (PMF) и метода зонтичной выборки (*Umbrella Sampling*) для большой выборки по конфигурациям.

Работа выполнена при поддержке East Partnership programs of Bremen University и РФФИ (проект № 20-02-00712).

СВС порошков оксинитрида алюминия и получение оптически прозрачной керамики на их основе

Акопджанян Т.Г.¹, Рупасов С.И.², Козлова А.П.²

1. ИСМАН РАН, Черноголовка

2. НИТУ «МИСиС», Москва

Оксинитридная поликристаллическая керамика представляет большой интерес, благодаря сочетанию высоких оптических и механических свойств. Это перспективная замена монокристаллам сапфира и закаленным стеклам во многих областях науки и техники. Основную сложность получения оптически прозрачной и прочной керамики представляют процессы синтеза высокочистого оксинитрида алюминия кубической модификации, получения порошка заданной зернистости, реакционного спекания порошка до беспористого состояния.

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

Ранее были представлены результаты по синтезу однофазного оксинитрида алюминия, а так же регулированию микроструктуры порошков в процессе СВС синтеза. В данной работе кратко представлены результаты изучения фильтрационного горения в азоте смесей алюминия с оксидом алюминия, фундаментальные процессы структурообразования оксинитрида алюминия в волне горения в атмосфере азота высокого давления. Изучены параметры процесса оказывающие существенное влияние на размер получаемых частиц. Представлены результаты исследований по подбору оптимальных параметров синтеза, позволяющих получить мелкозернистую структуру (1-2 мкм), и параметры измельчения продуктов горения для получения узкофракционных порошков. Представлены результаты спекания полученных порошков оксинитрида алюминия и оптические свойства полученных материалов. Представлены оптические свойства и измерения спектров возбуждения люминесценции синхротронным излучением. Оптическое пропускание и отражение были измерены на UV-Vis-NIR спектрометре Cary-5000 (Agilent Technologies).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00655.

Влияние концентрации алканов и водорода на самовоспламенение метана

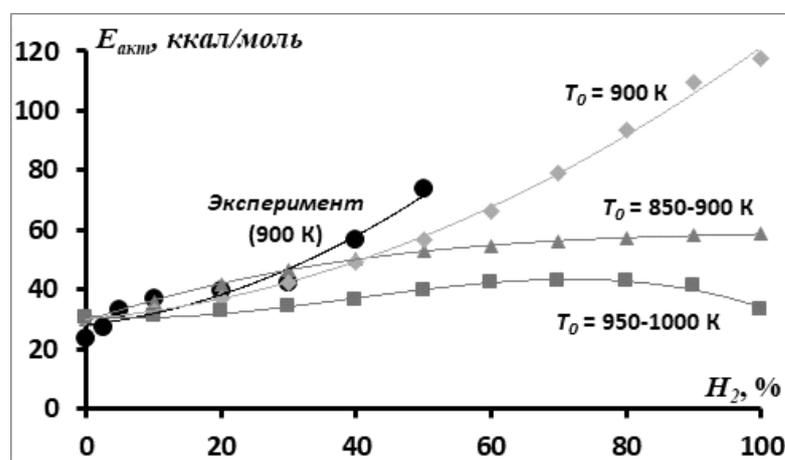
Арутюнов А.В.^{1,2}, Беляев А.А.¹, Трошин К.Я.¹, Иновенков И.Н.²

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Последнее время интенсивно обсуждается возможность использования водорода и его смеси с метаном в качестве экологически чистого энергоносителя, позволяющего снизить выброс парниковых газов. Однако водород, имеющий значительно более широкие пределы воспламенения и более высокую скорость горения, чем метан, является крайне взрывоопасным газом, работа с которым предъявляет повышенные требования к мерам безопасности. Для анализа условий эффективного и безопасного использования метан-водородных смесей необходимо тщательное исследование влияния концентрации водорода на их воспламенение и горение.

Важным результатом работы является демонстрация серьезных изменений в механизмах окисления метана и водорода до и после ключевой области начальной температуры вблизи 900 К и влияния этого на процесс самовоспламенения метана. Показана возможность как промотирования, так и ингибирования самовоспламенения метана добавками водорода. Предложена интерпретация этих явлений.



Зависимость энергии активации задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей от содержания в них водорода при $P_0 = 1$ атм. Обозначения: ● — эксперимент ($T_0 = 900$ К); ◆ — расчет ($T_0 = 900$); ▲ — расчет ($T_0 = 850-900$); ■ — расчет ($T_0 = 950-1000$ К). Погрешность определения $E_{акт}$ не превышает 10%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-31-90022.

Исследование стабильности и обменных взаимодействий в нитроксильных и тритил-нитроксильных бирадикалов методом ЭПР

Асанбаева Н.Б.^{1,2}, Морозов Д.А.¹, Добрынин С.А.¹, Рогожникова О.Ю.¹,
Трухин Д.В.¹, Кирилюк И.А.¹, Тормышев В.М.¹, Багрянская Е.Г.¹

1. НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Динамическая поляризация ядер (ДПЯ) - это метод спиновой гиперполяризации, который позволяет повысить чувствительность твердотельных ЯМР-экспериментов, что особенно важно при изучении биологических объектов с низкой концентрацией. Бирадикалы часто используются в качестве ДПЯ агентов из-за относительно сильного обменного взаимодействия между парамагнитными фрагментами [1]. Но недавние исследования показали, что максимальное усиление сигнала ЯМР достигается не при большом значении суммы спин-спинового обменного (J) и диполь-дипольного взаимодействий (D), а когда их соотношение J/D находится в определенном интервале [2]. Поэтому возникает необходимость получения бирадикалов с заданной величиной J и D . Также при работе с поляризующими агентами возникают проблемы с их растворимостью в воде и стабильностью в восстанавливающих средах, что очень важно при подготовке биологических образцов. На данный момент уже получены водорастворимые бирадикалы, показавшие высокую эффективность в качестве поляризующих агентов [3], но нет данных по их стабильности. Согласно предыдущим исследованиям, устойчивость нитроксидов зависит от заместителей, примыкающих к парамагнитному центру [4], поэтому в данной работе были использованы тетраэтилзамещенные нитроксильные радикалы. В НИОХ СО РАН была синтезирована серия нитроксил-нитроксильных и тритил-нитроксильных бирадикалов с различными значениями J и изучены их магниторезонансные параметры, а также устойчивость к восстановлению аскорбатом в буферном растворе при pH 7.4. Стабильность полученных ДПЯ агентов очень высока и позволяет использовать их в биологических средах. Бирадикал на основе малотоксичного радикала ОХ063 и тетраэтилзамещенного нитроксила проявляет наивысшую стабильность и растворимость в воде.

Работа выполнена в рамках мегагранта Минобрнауки России (проект № 14.W03.31.0034).

[1] *F. Mentink-Vigier et al, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11013-11019.*

[2] *A. Equbal, K. Tagami, S. Han, Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 13569–13579.*

[3] *A. Lund et al., Chem. Sci. 2020, 11, 2810-2818.*

[4] *I. Kirilyuk et al, J. Org. Chem. 2015, 80, 9118–9125.*

Фемтосекундный лазерный синтез углеродных наночастиц с яркой ультрафиолетовой люминесценцией из моноциклических ароматических углеводородов.

Астафьев А.А., Шахов А.М., Шатов А.А., Цховребов А.Г., Надточенко В.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Люминесцентные наночастицы углерода или углеродные наноточки (УН) являются перспективным материалом для применения в оптических устройствах и биоимиджинге. В большинстве случаев фотолюминесценция УН лежит в видимом спектральном диапазоне, только в единичных работах были получены УН с максимумом излучения вблизи 300 нм. Нами был реализован метод синтеза люминесцентных УН из ароматических соединений (бензол, толуол, ксилол, пиридин) при облучении сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами. Полученные при синтезе наночастицы состояли из наноразмерного ядра с частично кристаллической графитоподобной структурой и ароматических функциональных групп. УН, синтезированные из гомоциклических соединений, обладали яркой фотолюминесценцией на границе ближнего и среднего ультрафиолетового диапазона с квантовым выходом до 40%, также все УН проявляли более слабую видимую фотолюминесценцию. Люминесцентными свойствами УН, такими как спектры, квантовые выходы и отношение интенсивности ультрафиолетовых и видимых полос излучения, можно было управлять за счет типа исходных ароматических соединений, длительности облучения и фотоокисления. Анализ оптических свойств и химического состава и строения УН показал, что источником ультрафиолетовой люминесценции являются фрагменты би- и п-терфенильного вида, в то время как видимая люминесценция обусловлена флуорофорами, образованными при окислении бензольных и пиридиновых циклов.

Результаты работы позволяют развить новые подходы к созданию люминесцентных углеродных наноматериалов для применения в светоизлучающих устройствах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-72-20169

Синтез и исследование высокодисперсных алюминатов кальция и катализаторов на их основе

Бедило А.Ф., Шуваракова Е.И., Ильина Е.В., Кенжисин Р.М.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Алюминаты кальция со структурой майенита состава $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) содержат стабильный катионный каркас $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и относительно подвижную анионную подрешетку 4X^- . Для катализа большой интерес вызывают состояния майенита, содержащие в своем составе радикальные формы кислорода O^- и O_2^- , которые могут выступать в качестве поставщика активного кислорода в реакциях окисления.

В работе было использовано два способа синтеза высокодисперсных алюминатов кальция, содержащих фазу майенита, исследованы их удельная поверхность, фазовый состав методом РФА и активные центры поверхности методом ЭПР спиновых зондов. Также были синтезированы и исследованы в реакции окисления СО образцы катализаторов, содержащие металлы, нанесенные на поверхность синтезированных алюминатов кальция.

Для синтеза майенита в водной среде, в качестве прекурсоров использовали смеси высокодисперсных гидроксида алюминия и гидроксида кальция, получаемого *in situ* взаимодействием CaO с водой. Такая методика позволяет получать нанокристаллические материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве исходных реагентов для синтеза аэрогелей алюминатов кальция [1] использовали металлический кальций и изопропилат алюминия. Предварительно получали взвесь метилата кальция путем растворения металлического кальция в метаноле. Затем в реакционную среду добавляли $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, толуол и изопропанол с последующим гидролизом смеси раствором варьировемого количества воды в 10 мл изопропанола. Образующийся гель перемешивали в течение 16 часов и сушили в автоклаве при температуре $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

В зависимости от количества воды, использованной при гидролизе, удельная поверхность аэрогелей со стехиометрией C12A7 сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 450 до $90 \text{ м}^2/\text{г}$. В случае 5-кратного избытка воды по сравнению со стехиометрическим количеством фазы майенита наблюдалась сразу после сушки в автоклаве. Достаточно высокие значения удельной поверхности (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$) сохранялись и после прокалки на воздухе при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Работа выполняется при поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

1. Ilyina E.V., Gerus Y.Y., Cherepanova S.V., Bedilo A.F. Synthesis of C12A7 calcium aluminate aerogels // *Materials Letters*. – 2021. – V. 293 – 129699.

Определение модулей упругости третьего порядка нанокompозитных материалов на основе полистирола в широком диапазоне частот ультразвуковых волн

*Белашов А.В.¹, Жихорева А.А.¹, Ахундзянов А.А.¹, Москалюк О.А.²,
Семенова И.В.¹, Бельтюков Я.М.¹*

1. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. СПбГУПТД, Санкт-Петербург

Сегодня нанокompозитные материалы на основе различных типов полимеров, в том числе полистирола активно используются в широком ряде областей, где весьма желательно достичь сочетания высоких прочностных характеристик при этом по возможности уменьшив массу конструкции. При этом для определения прочности созданных материалов исследователи зачастую ограничиваются определением их линейных модулей упругости, что в некотором приближении позволяет предсказать отклик материала на внешнее воздействие. Однако в ряде приложений, связанных с высокими статическими и динамическими нагрузками весьма актуальным является также определение модулей упругости третьего порядка, отвечающих за нелинейные упругие свойства материалов. В этой работе мы представляем результаты разработки экспериментальной установки и ее применения для оценки нелинейных модулей упругости нанокompозитных материалов, выполненных на основе полистирола.

Для определения модулей упругости третьего порядка в нанокompозитных образцах на основе полистирола нами производилось измерение зависимости скорости распространения ультразвуковых волн поперечного и продольного типа от статического давления, приложенного к образцу. Анализ полученных зависимостей в рамках теории, представленной в работе [1], позволил определить полный набор нелинейных модулей упругости. При этом такие измерения проводились при использовании ультразвуковых волн различной частоты в диапазоне от 0.75 до 3 МГц. Анализ полученных результатов выявил заметные изменения в значениях модулей упругости третьего порядка при добавлении в полистирол наночастиц всех исследованных типов. Кроме того, было обнаружено, что добавление наночастиц в полистирол изменяет и частотную зависимость некоторых модулей упругости, при этом, как правило, абсолютные значения модулей упругости существенно увеличиваются в области относительно малых частот 0.75-1 МГц и для некоторых образцов могут достигать несколько сотен гигапаскаль по абсолютной величине.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ №17–72–20201.

Список литературы

- [1] Hughes D. S., Kelly J. L. Second-order elastic deformation of solids //Physical review. – 1953. – R. 92. – v. 5. – q. 1145

Формирование защитных нанокompозитных углерод-углеродных покрытий на титане

Бельмесов А.А., Глухов А.А., Нечаев Г.В., Пуха В.Е.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Благодаря высокой удельной прочности, титан является широко распространенным конструкционным материалом. Превосходная коррозионная стойкость и биосовместимость позволяет использовать титан и его сплавы в химической промышленности, топливных элементах(ТЭ) и в медицине.

Коррозионная стойкость и биологическая совместимость титана в первую очередь обусловлена наличием тонкого природного слоя окисла на его поверхности. Этот слой и определяет электрохимические и трибологические свойства поверхности. Пассивация поверхности в коррозионной среде топливного элемента за счет увеличения толщины окисла приводит к росту контактного сопротивления и к нестабильности работы ТЭ. Эта проблема решается нанесением на поверхность металлических биполярных плат покрытия из различных углеродных материалов или не углеродных материалов. Наиболее широко исследованы защитные покрытия для нержавеющей стали. По данным обзора [1] наилучшим коррозионностойким углеродным покрытием является нанокompозит, полученный из ускоренного пучка ионов C_{60} .

Для получения углеродных нанокompозитных покрытий использовалась оригинальная вакуумная установка с гетероионной безмаслянной откачкой и базовым давлением $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Ионный пучок C_{60} генерировался при помощи ионного источника с седловидным электрическим полем при ускоряющем напряжении 6 и 8 кВ.

Полученные покрытия, в условиях трения в жидкости, демонстрируют снижение коэффициента трения в 4 раза и снижение износа более чем в 200 раз, по сравнению с титаном без покрытия, что свидетельствует о превосходной адгезии пленок. Коррозионные испытания производили в трехэлектродной жидкостной ячейке, моделируя условия работы электродов низкотемпературного ТЭ. Образцы с углеродным покрытием демонстрируют снижение контактного сопротивления с углеродной бумагой до $4 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ и коррозионного тока, в условиях работы электродов топливного элемента, более чем в 10 раз.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-58-51016 НИФ_а.

Работа выполнялась в Центре компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

[1] Yi P.//International Journal of Hydrogen Energy, V. 44, I. 13, 2019,.P. 6813.

Образование соединений аргона при фотовозбуждении Ван-дер-Ваальсового комплекса Ar-I₂

Богомолов А.С.^{1,2}, Дозморов Н.В.^{1,2}, Кочубей С.А.³ Бакланов А.В.^{1,2}

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

Ван-дер-Ваальсов комплекс Ar-I₂ является модельной системой для исследования влияния слабосвязанного молекулярного окружения на фотофизику и фотохимию молекул. Ранее в работе авторов был установлен механизм фотодиссоциации молекулярного иода при фотовозбуждении высоколежащих Ридберговских состояний с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов [1]. Установлены и количественно охарактеризованы каналы диссоциации Ридберговских состояний молекулы: образование ионной пары I₂(Ry)→I⁺+I⁻ и всех доступных по энергии Ридберговских состояний атома иода I₂(Ry)→I+I(Ry). В представленной работе исследовано влияние окружения на эти процессы в Ван-дер-Ваальсовом комплексе аргона с иодом Ar-I₂.

Ван дер Ваальсовы комплексы Ar-I₂ генерировались в импульсном молекулярном пучке. В масс-спектре фотофрагментов, образующихся при фотовозбуждении комплексов излучением с длиной волны ~270 нм (hν≈4,6 эВ) обнаружены ионы Ar⁺ и ArI⁺. Следует отметить, что потенциал ионизации аргона составляет 15,7 эВ, для ионизации требуется 4 кванта используемого излучения. Процесс 4-квантовой ионизации не реализуем в наших условиях при использовании наносекундного импульса с небольшой энергией (около 1 мДж). Использование техники измерения карт скоростей фотофрагментов позволило показать, что ионы Ar⁺ образуются из частицы, в которой атом аргона связан ковалентно. Предложен механизм генерации всех наблюдаемых частиц, включающий образование молекулы-интермедиата Ar⁺-I-I⁻.

1. Bogomolov A.S., Gruener B., Kochubei S.A., Mudrich M., Baklanov A.V. // J. Chem. Phys. **140**, 124311 (2014)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-32-70065.

Морфологические дефекты тонких органических плёнок

Боровков Н.Ю., Колкер А.М.
ИХР РАН, г. Иваново

Настоящий доклад посвящён морфологии тонких органических плёнок, получаемых осаждением низкомолекулярных субстанций на твёрдую подложку из газовой или жидкой фазы. Такие плёнки используются в качестве активных слоёв полупроводниковых и фотовольтаических устройств, в связи с чем предъявляются жёсткие требования к их структурной упорядоченности.

Формование однородных плёнок из субстанций с плохими плёнкообразующими свойствами, либо вовсе без таковых, представляет собой некорректную задачу, решения которой имеют частный характер, а их поиск требует многолетних усилий и широкой кооперации. Доклад обобщает авторские и литературные данные, предлагая ещё один ключ к овладению сложной морфологией органической плёнки.

В общем случае неоднородность плёнки определяется специфическими механизмами молекулярной самоорганизации (например, кристаллизации), стремящимися сформировать плёнку по образу и подобию объёмного образца. Эти процессы модулируются подложкой, имеющей собственную химическую природу, и проявляются в образовании поверхностно-индуцированной фазы (сверхтонкого смачивающего слоя).

В случае газофазного осаждения большую роль играет ограниченная молекулярная подвижность в твёрдой фазе, благодаря которой возникают аморфные структуры даже в случае хорошо кристаллизующихся субстанций. Эта проблема менее критична при жидкофазном формовании ввиду коллоидной природы системы вещество–растворитель. При этом на первый план выходят гидродинамические эффекты, связанные с конвективным режимом испарения летучих компонентов из полутвёрдой плёнки. В реальных условиях названные факторы действуют одновременно, превращая процесс формования органической плёнки в акт искусства.

Наиболее эффективным инструментом морфологического контроля является комбинация оптической микроскопии с атомно-силовой микроскопией, в свою очередь сочетающей топографическую съёмку поверхности плёнки и фазовый контраст. [1]

Авторы благодарят РФФИ за поддержку (грант 19-03-00090а).

[1] N. Y. Borovkov et al. *CrystEngComm*. 23 (2021) 64.

Особенности процессов переноса энергии в гибридных наносистемах на основе коллоидных квантовых точек и органических функциональных лигандов

Будыка М.Ф.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Гибридные наносистемы (ГНС), состоящие из полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) и связанных с ними функциональных лигандов (ФЛ), интересны тем, что позволяют сочетать полезные свойства двух подсистем (КТ и ФЛ) и являются перспективными оптическими материалами для различных приложений. За счет переноса электрона и/или энергии между КТ и ФЛ, приводящего к тушению КТ, можно управлять люминесценцией КТ в ГНС, воздействуя на ФЛ.

По сравнению с "классической" (био)органической системой с переносом энергии (ПЭ) от донора (Д) к акцептору (А), ГНС имеет ряд особенностей, одна из которых связана с применением формализма Штерна-Фольмера (ШФ). Уравнение ШФ позволяет рассчитать константу тушения, которая в зависимости от характера тушения – статического (СТ) или динамического (ДТ) – имеет разный физический смысл.

ДТ происходит при столкновении молекул Д (возбужденного) и А (в основном состоянии), что приводит к уменьшению времени жизни Д. СТ происходит вследствие образования комплекса ДА в основном S_0 состоянии, при этом предполагается, что в комплексе Д полностью потушен, поэтому при СТ время жизни Д не зависит от концентрации А, т.к. определяется излучением только свободного Д вне комплекса.

Однако это предположение классического формализма ШФ не применимо в случае ГНС, которая обладает свойствами одновременно и статической, и динамической системы. В ГНС донор (КТ) и акцептор (ФЛ) образуют комплекс в S_0 состоянии (характеристика СТ), однако в этом комплексе донор потушен не полностью, поэтому КТ в ГНС излучает с уменьшенным временем жизни (характеристика ДТ).

Тушение КТ в ГНС происходит по механизму Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET). С применением формализма FRET связана другая особенность ГНС по сравнению с (био)органическими системами. В отличие от последних, ГНС обычно содержат несколько акцепторов (ФЛ) на один донор (КТ), что следует учитывать при расчетах суммарной константы и эффективности ПЭ.

В докладе дан обзор ГНС, в которых функцию ФЛ выполняют фотохромы. Такие ГНС привлекают повышенное внимание, поскольку их люминесценцию можно модулировать светом, переключая фотохром из одного изомерного состояния в другое в результате фотоизомеризации.

Работа выполнена по Госзаказу № АААА-А19-119070790003-7.

Особенности режима больших уклонений в ансамбле идеальных полимерных петель.

Валов А.Ф.

ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данной работе исследуются пространственные характеристики идеальных полимерных петель из N звеньев с фиксированным радиусом инерции, введенных в режим больших уклонений условием $R_g \sim N$, при этом их конформации приближаются к окружности радиуса R_g .

Благодаря сильному влиянию энтропийных эффектов, которые приводят к крупномасштабным конформационным движениям, идеальные полимерные кольца обычно принадлежат к гауссову классу универсальности. Даже такие сильные ограничения, как фиксированный радиус инерции, заставляющие траекторию блуждать в сильно нетипичных областях фазового пространства, не оказывают никакого влияния на масштабирование флуктуаций.

С другой стороны, энтропийный влад в локальное поведение конкурирует с вкладом от геометрических ограничений, вносящих пространственные корреляции и вынуждающих траектории следовать нетипичными путями.

Режим больших уклонений не является достаточным условием возникновения аномальной статистики и должен сопровождаться наличием выпуклой границы, на которой локализуются траектории.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН #FFZE-2019-0016

Химическая генерация возбужденных $5d^1$ -состояний ионов лантанидов в окислительно-восстановительных реакциях

Василюк К.С., Гареев Б.Л., Якупова С.М., Газеева Д.Р.,
Галимов Д.И., Абрахманов А.М., Шарипов Г.Л.
ИНК УФИЦ РАН, Уфа

В настоящей работе представлены результаты фундаментальных исследований в области динамики неравновесных процессов образования и дезактивации возбужденных $5d^1$ -состояний ионов лантанидов Eu^{2+} , Sm^{2+} и Ce^{3+} при фото-, хими- и соновозбуждении их молекулярных соединений [1, 2], имеющих перспективу для разработки новых каталитических и люминесцентно-аналитических приложений.

С целью выявления влияния природы координационного окружения на df -люминесценцию ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} изучены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ твердых галогенидов европия EuHal_2 и церия CeHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Замена аниона Cl^- на Br^- или I^- приводит к сдвигу максимумов в длинноволновую область. Установлено, что батохромный сдвиг обусловлен нефелоксетическим эффектом – увеличением степени ковалентности связи $\text{Ln}-\text{Hal}$, приводящей к снижению энергии излучательного $5d^1$ -уровня в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+} . Батохромный сдвиг спектральных полос также наблюдается в спектрах хемилюминесценции (ХЛ), возникающей при окислении алкилгидрида ${}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ примесным кислородом в присутствии EuHal_2 [2]. Установлено, что эмиттером данной ХЛ является ${}^*\text{Eu}^{2+}$, релаксирующий в основное $4f^7$ -состояние с излучением в зависимости от природы аниона голубого (Cl^- , Br^-) или зеленого (I^-) света. Изучено влияние на параметры ХЛ широкого ряда экспериментальных условий.

Также проверена возможность генерации возбужденных ионов лантанидов при ультразвуковом воздействии на растворы их соединений в воде и этиленгликоле [1]. На основании изучения спектров однопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ), ФЛ, поглощения растворов $\text{LnCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Ce}; y = 6, 7$), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, EuCl_2 , $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ в воде и этиленгликоле, действия на ОПСЛ акцепторов радикалов установлено, что эмиттерами ОПСЛ являются ионы ${}^*\text{Eu}^{2+}$, ${}^*\text{Sm}^{2+}$ и ${}^*\text{Ce}^{3+}$, а ключевыми элементарными стадиями обнаруженной сонохемилюминесценции – реакции восстановления ионов Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{4+} сольватированным электроном.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90199).

1. G.L. Sharipov, B.M. Gareev, K.S. Vasilyuk, D.I. Galimov, A. M. Abdrakhmanov, *Ultrason. Sonochem.*, 2021, 70, 105313.
2. D.I. Galimov, S.M. Yakupova, K.S. Vasilyuk, R.G. Bulgakov, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2020, 397, 112587.

Тепловой взрыв и электроискровое спекание смесей Ti-Cu-C(графит) и Ti-Cu-C(сажа)

Видюк Т.М.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,3,4}, Корчагин М.А.^{1,4}, Ухина А.В.¹

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
2. ИТПМ СО РАН, Новосибирск
3. ИГиЛ СО РАН, Новосибирск
4. НГТУ, Новосибирск

Тепловой взрыв (ТВ) заключается в выделении большого количества тепла при образовании продукта реакции и приводит к быстрому разогреву реакционной смеси. Механическая обработка порошков в высокоэнергетических мельницах – широко известный способ приготовления реакционных смесей. При механической обработке увеличивается поверхность взаимодействия реагентов и дефектность кристаллической структуры. При ТВ в системе Ti-Cu образуется карбид титана TiC как наиболее термодинамически стабильное соединение. При этом выбор реагента-источника углерода может повлиять на кинетику процесса образования композиционных агломератов при механической обработке порошковой смеси, а также на характерные температуры при ТВ.

В данной работе в качестве источников углерода в смесях Ti-Cu-C использовали сажу (субмикронные частицы аморфного углерода) и графит (пластинки менее 1 мкм толщиной). Реакционные смеси обрабатывали в мельнице АГО-2 в течение 2-10 минут. Следует отметить, что при нагреве в смесях Ti-Cu-C(сажа) ТВ происходит после 3 мин обработки. ТВ в смесях с графитом становится возможным после 5 мин мехобработки. В смесях Ti-Cu-C(графит) перемешивание компонентов при обработке в мельнице происходит менее интенсивно, чем в смесях с сажей. Было показано, что максимальная температура, достигаемая смесями при ТВ, снижается с увеличением времени мехобработки, что связано с частичным образованием продукта реакции в барабанах мельницы.

Известно, что с увеличением продолжительности механической обработки, форма получаемых агломератов изменяется от пластинчатой к равноосной (близкой к сферической). Было обнаружено, что при временах мехобработки 3-5 мин в смесях с графитом пластинчатые частицы встречаются чаще, чем в смесях с сажей. В свою очередь, форма частиц в порошковой насыпке существенно влияет на формирование структуры материала при электроискровом спекании (ЭИС). Независимо от используемого источника углерода, при ЭИС равноосных частиц, происходит плавление материала в области межчастичных контактов, связанное с влиянием электрического тока. При ЭИС пластинчатых частиц Ti-Cu-C(графит), формируется композит TiC-Cu со слоистой структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90035.

Теплофизические свойства наножидкостей модифицированных гибридным материалом состава детонационный наноалмаз-углеродные нанотрубки

*Возняковский А.А.¹, Возняковский А.П.², Калашникова Е.И.², Кидалов С.В.¹,
Эйсымонт Е. И.³, Овчинников Е.В.³*

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. ФГУП “НИИСК” им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург
3. Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, республика Беларусь, Минск

Различные жидкости такие как вода, этиленгликоль, а также различные масла активно используются в качестве теплоносителей и охлаждающих агентов. Однако, из-за развития современной техники объемы тепла, которые необходимо отводить постоянно растут, что ставит задачу улучшения теплофизических свойств жидкостей. Одним из наиболее перспективных подходов считается создания т.н. наножидкостей – а именно стабильных суспензий наноразмерных материалов с высокими теплофизическими свойствами.

В данной работе для получения наножидкостей на основе воды, этиленгликоля и индустриального масла в качестве модифицирующей добавки использовался гибридный материал состава детонационный наноалмаз-углеродные нанотрубки (ДНА-УНТ), который был получен путем синтеза многостенных УНТ на поверхности агрегатов ДНА методом CCVD.

Наножидкости синтезировались путем длительного механического перемешивания навесок гибридного материала при ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне при температуре в 50°C.

Было установлено, что гибридный материал состава ДНА-УНТ образует устойчивые суспензии в воде (до 0,5 масс. %), этиленгликоле (до 0,3 масс. %) и индустриальном масле (до 0,45 масс. %) без использования ПАВ и без увеличения вязкости.

При максимальных концентрациях гибридного материала (0,5 масс. % для воды, 0,3 масс. % для этиленгликоля и 0,45 масс. % для индустриального масла) нам удалось получить рост теплопроводности при 50°C в 84, 70 и 91% соответственно по сравнению с исходными жидкостями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФИ в рамках научного проекта № 20-58-00056 Бел_а.

Синтез малослойного графена из природных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и перспективы его применения

Возняковский А.А.¹, Возняковский А.П.², Кидалов С.В.¹

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

2. ФГУП “НИИСК” им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург

Малослойный графен (МГ, в иностранной литературе *few-layer graphene*) – относится к классу графеновых наноструктур представляет из себя структуру, состоящую не более чем из 5 слоев графена. Однако, до настоящего времени не существовало методики, позволяющей синтезировать значительные объемы МГ по удовлетворительной себестоимости. В результате МГ, как и все другие углеродные наноматериалы практически не применяется в промышленности не смотря на многочисленные успешные лабораторные испытания.

Нами разработана методика синтеза МГ из природных биополимеров циклического строения (глюкоза, целлюлоза, крахмал, лигнин, кора деревьев и т.д.) в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которая позволяет получать большие объемы МГ (на данный момент до 5 кг/мес.).

В ходе лабораторных испытаний было установлено, что синтезированный МГ может успешно применяться в качестве модифицирующей добавки в композиционных материалах на металлической и полимерной основе (в случае полимерной матрицы в т.ч. и методом 3D печати); для создания охлаждающих наножидкостей; в качестве эффективного сорбента радионуклидов; в качестве матрицы-носителя металлов-катализаторов; в качестве матрицы для иммобилизации бактерий-нефтедеструкторов; в качестве компонента для безопасного подрыва взрывчатых веществ и т.д.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научного проекта 20-53-04026 Бел_мол_а.

Радиационно-химические превращения межмолекулярного комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$ в низкотемпературных матрицах инертных газов

Волосатова А.Д., Фельдман В.И.

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

Азот – один из важнейших элементов, необходимых для образования жизни. Среди многочисленных молекул, обнаруженных в космическом пространстве [1], особый интерес представляют молекулы, способные участвовать в предбиологической эволюции с образованием аминокислот или других молекул, важных для возникновения жизни. Синтез сложных азотсодержащих молекул в астрохимических льдах может быть обусловлен реакциями, протекающими под действием излучений различных энергий. Такая сборка невозможна без предварительно созданных «заготовок» – межмолекулярных комплексов. В данной работе представлены результаты исследования радиолиза комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$ в низкотемпературных матрицах инертных газов.

Эксперименты проводились с использованием метода матричной изоляции. Смеси $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Ng}$ (3/1/1000, Ng = Ar, Kr, Xe) осаждались на охлаждаемую подложку гелиевого криостата, полученные твердые образцы облучались рентгеновским излучением при 7 К. Анализ образцов проводился методом ИК-спектроскопии.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют об образовании NH_2CHO (формамида), HNCO , NH_2CO , $(\text{HNCO}+\text{H}_2)$, $\text{NH} \cdots \text{CO}$, NCO и NO в результате радиолиза комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$. Анализ зарегистрированных зависимостей накопления продуктов радиолиза комплекса от конверсии исходного комплекса показывает, что NH_2CHO , NH_2CO , HNCO ($\text{HNCO}+\text{H}_2$) и молекулярный комплекс $\text{HNCO}+\text{H}_2$, а комплекс $\text{NH} \cdots \text{CO}$, NCO и NO – вторичными продуктами. Сравнение результатов радиолиза в разных матрицах показывает, что от аргона к ксенону наблюдается снижение эффективности образования формамида, NH_2CO и $\text{HNCO}+\text{H}_2$, а также увеличение эффективности образования HNCO . Обсуждаются механизмы наблюдаемых радиационно-химических превращений матрично-изолированного комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}$ и потенциальные приложения полученных данных для астрохимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00579-а).

1. Van Dishoeck E.F. Astrochemistry of dust, ice and gas: Introduction and overview // Faraday Discuss. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 168. P. 9–47.

Исследование размещения Si в структуре SAPO-11

Гаврилов В.Ю.¹, Гренев И.В.^{1,2}

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

Кремнийалюмофосфаты SAPO-11 используются в качестве катализаторов и носителей активных компонент в процессах гидроизомеризации n-алканов. Варьирование концентрации и распределения Si в структуре этих материалов позволяет регулировать каталитические свойства. Кремний встраивается в структуру SAPO-11 путем изоморфного замещения атомов Al и P в процессе гидротермального синтеза, причем существует два наиболее вероятных механизма: замещение пары атомов Al и P на два атома Si и замещение одного атома P на атом Si с образованием зарядокомпенсирующего Бренстедовского кислотоцентра.

Существующие методы исследования зачастую не позволяют получать информацию о распределении Si внутри кристаллического объема. В этой связи адсорбционные методы могут стать полезным инструментом для исследования размещения Si в SAPO-11.

В данной работе показано, что область Генри изотерм адсорбции H_2 при 77K особо чувствительна к концентрации Si. Для исследования взаимосвязи адсорбционных свойств с концентрацией и распределением Si, проведено моделирование всех возможных конфигураций размещения кремния в структуре SAPO-11. Рассмотрено «одиночное» размещение 1, 2 и 3 атомов Si, а также «островка» размером в 5 атомов Si на элементарную ячейку (ЭЯ). Оптимизация геометрии и расчет энергии полученных ЭЯ проходили в два этапа. На первом этапе были использованы методы молекулярного моделирования, а на втором, для наиболее стабильных структур, результаты были уточнены методом DFT. Для моделирования адсорбционных свойств была разработана модель силового поля на основе экспериментальных данных адсорбции H_2 при 77K на AlPO-11 и AlPO-5. Для структур «одиночного» и «островкового» размещения методом Монте-Карло были рассчитаны константы Генри адсорбции H_2 . Показано, что механизм замещения ($Al+P \rightarrow 2Si$, тип 1) практически не влияет на константу Генри, в то время как механизм ($P \rightarrow Si+H^+$, тип 2) приводит к ее росту. Используя зависимость адсорбционных свойств от количества замен типа 2, экспериментальные изотермы адсорбции и данные по химанализу для ряда SAPO-11, получены соотношения между заменами 1 и 2 типа. Предложенная методика может быть расширена на любые другие цеолиты, а также цеолитоподобные материалы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках Проекта № 19-43-543039.

Развитие асимметрических каталитических систем на основе *P,S*-бидентатных лигандов

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

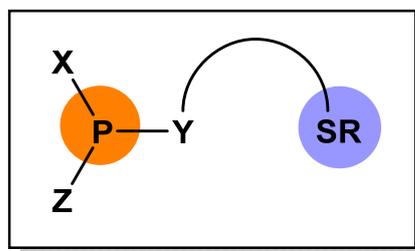
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

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

В последнее десятилетие гетеродонорные лиганды представляют собой широко используемый класс индукторов хиральности, поскольку разные электронные и стерические свойства соответствующих гетероатомов являются мощными факторами стереоконтроля в процессах металлокатализа. Это также способствует оптимизации катализаторов, поскольку оба донорных центра могут быть независимо модифицированы.

Введение в состав фосфорсодержащего хирального индуктора S-донорного центра открывает новые возможности, поскольку *P,S*-лиганды обладают следующими важными качествами: а) выраженной хелатообразующей способностью, обусловленной высоким сродством тиоэфирного атома серы к мягким ионам-комплексообразователям; при этом после координации с металлом атом серы становится асимметрическим; б) различающимися электронными эффектами P- и S-донорных центров, поскольку тиоэфирные лиганды являются слабыми σ -донорами и слабыми π -акцепторами, то время как фосфорсодержащие соединения демонстрируют хорошие как π -акцепторную, так и σ -донорную способности, варьирующие в достаточно широком диапазоне; в) разным *транс*-эффектом различных по своей природе донорных центров; г) различающимися стерическими требованиями P- и S-донорных центров, поскольку сульфидный атом серы с двумя заместителями создает меньшие пространственные затруднения, чем атом фосфора с тремя заместителями; д) C_1 -симметрией, благоприятствующей асимметрической индукции на стадии ключевого каталитического интермедиата; е) высокой химической устойчивостью тиоэфирной группы.

Обобщены и систематизированы последние достижения в области каталитических результатов, их синтетических приложений, а также определены некоторые направления будущих исследований в этой области.



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

Локальная неоднородность адсорбционных свойств нанесенных наночастиц золота

Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

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

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

Целью настоящей работы было установить локальные особенности протекания процессов адсорбции водорода и кислорода на различных, неэквивалентных участках поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность ВОПГ.

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что заполнение поверхности наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ хемосорбированным водородом начинается с интерфейса графит-золото, причем уже при сравнительно малых экспозициях в H_2 - 200 Ленгмюр (Л) наблюдается область на поверхности наночастиц у границы графит-золото, заполненная водородом. С увеличением экспозиции до 2000 Л наночастицы полностью покрываются слоем хемосорбированного водорода.

Экспозиция в кислороде наночастиц, предварительно покрытых хемосорбированным водородом, приводит к хемосорбции кислорода на поверхности частиц. Причем, с течением времени в условиях сверхвысокого вакуума из центральной области наночастиц происходит десорбция продуктов взаимодействия водорода и кислорода, в то время как в области интерфейса золото-графит десорбции адсорбированных продуктов взаимодействия водорода и кислорода не фиксируется. Такое различие локальных свойства областей наночастиц по нашему мнению обусловлено разной энергией связи водорода с золотом в центральной и периферийной областях. Это предположение опирается, как на экспериментальные данные, так и на

результаты, полученные квантово-химическими расчетами в приближении функционала электронной плотности [5]

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

1. Maela Manzoli, Anna Chiorino, Floriana Vindigni, Flora Boccuzzi, *Catalysis Today* 181 (2012) 62– 67
2. А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, *Российские нанотехнологии*, т.8, №1-2 2013, стр. 39-45
3. I.P. Silverwood, S.M. Rogers, S.K. Callear, S.F. Parker and C.R. A. Catlow, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 533
4. А.К. Гатин, М.В. Гришин, С.А. Гуревич, Н.В. Дохликова А.А. Кирсанкин, В.М. Кожевин, Н.Н. Колченко, Т.Н. Ростовщикова, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, Д.А. Явсин, *Изв. АН., Сер. химич.* 2014, №8, с. 1696–1702
5. А.К. Гатин, М.В. Гришин, Н.В. Дохликова, Н.Н. Колченко, С.Ю. Сарвадий, Б.Р. Шуб, *Кинетика и катализ*, 2018, том 59, № 6, с. 787–794

Потенциал технологии Ленгмюра-Блоджетт для наноархитектоники

*Глуховской Е.Г.¹, Колесникова А.С.^{1,2}, Аль Алвани А.Ж.К¹, Хассун О.А.Х.¹,
Миронюк В.Н.¹, Гавриков М.В.¹, Пожаров М.В.³, Беглецова Н.Н.¹*

1. Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, Саратов.
2. Лаборатория теоретической физики им. А.А. Боголюбова, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна.
3. Институт химии Саратовского государственного университета, Саратов.

Создание молекулярных ансамблей с заданной архитектурой является непростой амбициозной задачей. Планарная технология позволяет создавать пленочные многослойные структуры на основе 2D шаблона – плоскости (например, планарная технология изготовления микросхем). Граница раздела «жидкость–газ» по определению является 2D объектом и выполняет ключевую роль 2D шаблона в технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). В отличие от твердых подложек жидкая подложка дает больше свободы при организации материала слоя.

Современный уровень технологии ЛБ позволяет получать упорядоченные мономолекулярные слои с очень сложным составом и структурой и комбинировать многослойные пленки из таких слоев, где каждый слой может иметь свои отличные от соседних слоев свойства и выполнять уникальные функции. Использование ПАВ как матриц для упорядочивания неамфифильных веществ, включение крупных нанообъектов, использование электрического и магнитного полей [1] – все это значительно расширило возможности ЛБ технологии. Для того, чтобы ЛБ технология смогла конкурировать с пленочной полупроводниковой технологией, необходимо было разработать специальных процессов и формирование ленгмюровских МС проводящих органических веществ в смеси с непроводящими ПАВ [2]. Пленочная технология ЛБ, будет играть важную роль в развитии направления по разработке таких многослойных структур с распределенным по объему функционалом.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета

1. Горбачев И.А. и др. Исследование многослойных структур на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS // Известия Саратовского Ун-та. Новая Серия Серия Физика. 2013. Т.13, № 2. С. 54–57.
2. Shinkarenko O.A. et al. Naphthalene condensation as a means of producing nanostructured graphene // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 424. P. 177–183.

Изучение вибронного взаимодействия электронных состояний катион-радикала имидазола с использованием многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри (MCTDH)

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

1. ФГБОУ ВО ИГУ, Иркутск

2. ИрИХ СО РАН, Иркутск

Низколежащие состояния катион-радикала имидазола X^2A' , A^2A' и B^2A'' , образованные при ионизации молекулярных орбиталей $3a''(\pi)$, $15a'(n\sigma)$ и $2a''(\pi)$ соответственно, энергетически очень близки, что позволяет сделать предположение об их вибронном связывании. Для решения данной задачи проведено теоретическое моделирование в приближении линейной вибронной модели (LVC) в формализме адиабатических вибронных гамильтонианов с использованием метода MCTDH. Параметризация модели выполнена с использованием неэмперических квантовохимических расчётов на уровне EOM-EE-CC3 с базисным набором cc-pVTZ. Реализуемый в MCTDH так называемый “multistate” формализм позволяет рассматривать системы с большим числом степеней свободы, используя меньшие вычислительные ресурсы, что позволило при рассмотрении ядерной динамики электронных состояний катион-радикала имидазола учесть все колебательные моды, объединённые в восемь «частиц».

Использование зависящего от времени подхода позволяет исследовать эволюцию заселённостей электронных состояний. Известно, что быстрые смещения заселённостей верхних электронных состояний в нижние обусловлены коническими пересечениями поверхностей потенциальных энергий (ППЭ). В случае катион-радикала имидазола вертикальный перенос волнового пакета на ППЭ состояния A^2A' приводит к плавному заселению адиабатического минимума состояния X^2A' до уровня ~ 0.4 с уменьшением заселённости A^2A' до ~ 0.5 (пропагация 300 фс). При вертикальном переносе волнового пакета на ППЭ состояния B^2A'' за короткое время (20 фс) происходит заселение состояния A^2A' до стабильного уровня ~ 0.7 , при заселённости состояний B^2A'' и X^2A' 0.2 и 0.1 соответственно. Перенос волнового пакета на поверхность состояния X^2A' сопровождается незначительным (< 0.1) заселением состояния A^2A' . Описываемые результаты на качественном уровне согласуются с новыми экспериментальными данными, полученными (D.M.P. Holland et al.) в синхротронной лаборатории MAX IV.

Григоричева Э.К. благодарит грант Иркутского государственного университета для молодых учёных № 091-21-309, Скитневская А.Д. и Трофимов А.Б. благодарят грант Министерства науки и высшего образования РФ №. FZZE–2020–0025

Адсорбционные свойства наночастиц платины, нанесенных на графит

Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Катализаторы на основе благородных металлов, и платины в том числе, нашли широкое практическое применение. Однако переход к наноструктурированным каталитическим системам требует уточнения их физико-химических характеристик. Задача исследования состояла в установлении взаимосвязи между адсорбционными свойствами платиновых наночастиц по отношению к ряду газообразных реагентов и методом формирования наноструктурированного покрытия.

Эксперименты проводились на установке, включающей сканирующий туннельный микроскоп, Оже-спектрометр, квадрупольный масс-спектрометр и вспомогательное оборудование. Давление остаточных газов – $P = 2 \times 10^{-10}$ торр. Наночастицы на графит нанесены методами лазерного электродиспергирования (Pt-I) и пропитки подложки прекурсором – водным раствором H_2PtCl_6 с последующим прогревом в водороде (Pt-II). Для определения электронного строения единичных наночастиц и его изменения под действием адсорбата использовался метод сканирующей туннельной спектроскопии.

Адсорбционные свойства наночастиц Pt-I и Pt-II определены по отношению к H_2 , O_2 и H_2O .

Форма наночастиц Pt-I – полусферическая. Распределение частиц по латеральным диаметрам достаточно широко, но диаметры более 70 % частиц находятся в диапазоне 5-10 нм. Частицы Pt-I покрыты слоем однородного оксида с запрещенной зоной шириной 1.4 эВ. Установлено, что при $T = 300$ К поверхностный оксид восстанавливается водородом, энергия активации – $E_a = 24$ ккал/моль. Окисление поверхности наночастиц и адсорбция на них молекул воды также проходят при комнатной температуре.

Наночастицы Pt-II имеют сфероидальную форму, максимум распределения по латеральным диаметрам приходится на диапазон 3-6 нм. Оказалось, что их поверхность свободна от оксида. Окисление поверхности наночастиц Pt-II возможно только при $T = 700$ К, однако их восстановление в H_2 протекает в тех же условиях реакции, что и частиц Pt-I. Значение энергии активации для этого процесса – $E_a = 25$ ккал/моль. Молекулы H_2O адсорбируются на окисленных частицах Pt-II без диссоциации.

Таким образом, по отношению к H_2 и H_2O свойства платиновых наночастиц, нанесенных на графит, оказались близки. В тоже время окисление частиц Pt-II в нормальных условиях затруднено.

Авторы благодарны С.А.Гуревичу, В.М.Кожевину, Д.А.Явсину, Т.Н.Ростовщиковой за предоставленные образцы.

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

ЭТВ под давлением - новый метод получения керамических нанокompозитов

Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.
ИСМАН, г. Черноголовка

Карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы являются тугоплавкими соединениями, образующими непрерывный ряд твердых растворов, что обусловлено одинаковой сингонией и близкими параметрами кристаллических решеток.

Керамические композиты получают в основном методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей.

Ультратугоплавкий композит Ta_4HfC_5 впервые получен одностадийным методом, сочетающим экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия.

Смесь порошков тантала, гафния и углерода смешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при ускорении шаров 100 g. Полученные образцы изучали с помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Изучено влияние длительности механической активации реакционной смеси исходных порошков на формирование фазового состава керамического композита Ta_4HfC_5 . Показано, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и гафния в течение одного часа, а на второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут.

Без активации реакционной смеси в ходе ЭТВ формируется неоднородный композит, содержащий два твердых растворов: первый на основе карбида тантала, второй – на основе карбида гафния. Изучены закономерности формирования фазового состава и микроструктуры композита Ta_4HfC_5 . Определены условия получения однофазных ультратугоплавких композитов. Получены композиты со средним размером частиц 50–200 нм и остаточной пористостью 8–10 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 19-08-01085 А)

Изучение механизма фотогенерации синглетного кислорода в системе кислород – двуокись титана

Демьяненко А.В.^{1,2}, Богомолов А.С.¹, Бакланов А.В.¹

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

Двуокись титана TiO_2 является фотокатализатором, наиболее широко используемым в фотоэлектрохимии, фотокаталитическом разложении воды для получения водорода, преобразовании солнечной энергии, фотохимической очистке воды и воздуха. Одной из основных активных форм кислорода, участвующих в процессах фотоокисления на поверхности TiO_2 , является синглетный кислород $^1\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Дополнительный интерес к образованию синглетного кислорода вызван недавно полученными результатами квантово-химических расчетов, указывающими на наличие безбарьерного канала взаимодействия синглетного кислорода с TiO_2 , приводящего к образованию пероксидов титана, которые играют важную роль в фотокатализе. Понимание механизма фотогенерации $^1\text{O}_2$ также важно и в связи с широким распространением процессов с участием синглетного кислорода в природе и использованием его в практических приложениях, таких как фотодинамическая терапия.

В работе измерены спектры и кинетики люминесценции в ближнем ИК-диапазоне, возникающей при фотовозбуждении излучением импульсного Nd-YAG лазера с длиной волны 355 нм фотокатализаторов на основе двуокиси титана и трехокиси вольфрама в растворителях CCl_4 и H_2O . Показано, что спектр и кинетика люминесценции не зависят от природы фотокатализатора и растворителя, но величина сигнала зависит от концентрации кислорода в образце. Предположено, что эта люминесценция определяется свечением супероксид аниона O_2^- , входящего в состав пероксидных соединений титана и вольфрама, образующихся на поверхности фотокатализатора. Рассчитана форма спектров люминесценции супероксид аниона O_2^- из возбужденных электронных состояний. Показано, что люминесценция 1-го возбужденного состояния O_2^- лежит в области ближнего ИК диапазона, что подтверждает гипотезу о принадлежности наблюдаемой люминесценции супероксид аниону.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-32-70065.

Акрилат-амин-тиол-силоксановый фотополимерный материал для записи микроструктур

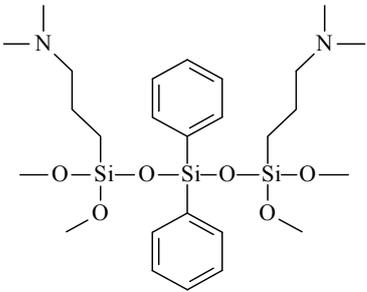
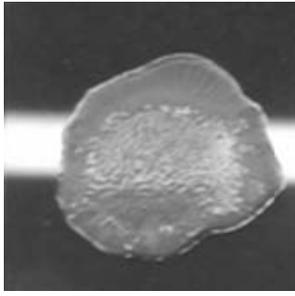
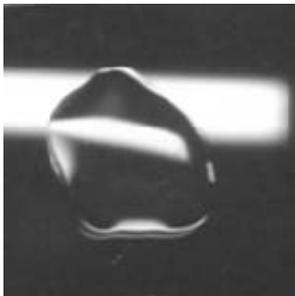
*Дервянко Д.И.¹, Алиев С.И.^{1,2}, Шелковников В.В.^{1,2}, Орлова Н.А.¹,
Бережная В.Н.¹, Шундрин И.К.¹*

1. НИОХ СО РАН, Новосибирск.

2. НГТУ, Новосибирск.

Развитие оптической промышленности в немалой степени связано с использованием элементов дифракционной и интегральной оптики, часто являющихся ключевыми инновационными компонентами при конструировании новых приборов и систем. Для их создания широкое распространение получили фоторезистивные гибридные органически-неорганические фотополимерные материалы (ФГФМ) [Hybrid Polymers // Micro resist technology. URL: <http://microresist.de/>].

В [J. Mater. Sci. 2015, v. 50, No. 23, p. 7544-7556] был получен ФГФМ на основе тетраакрилатного мономера и тиол-силоксановых соединений. Однако синтезированные тиол-силоксановые соединения были неустойчивы к гидролитической конденсации, что накладывало ограничения на получение прозрачных пленок при влажности окружающей атмосферы более 30% [Polymer Science, Series B, 2020, Vol.62, No.5, p.509–521]. Модификация ФГФМ амин-силоксановым соединением, структурная формула приведена на рис.1., позволила получить прозрачные пленки при влажности окружающей атмосферы 40%. (см. рис.2.).

		
<p>Рис.1. Структурная формула амин-силоксанового соединения (АС)</p>	<p>а)</p>	<p>б)</p>
		<p>Рис.2. Фотографии неотвержденных гибридных пленок а) без добавления АС б) с добавлением АС.</p>

Для фотоотвержденных пленок ФГФМ, с соотношением акрилат/тиол/амин групп 2.7/1/1, методом ДМА анализа были измерены термомеханические свойства: $E_{25^{\circ}\text{C}} = 1406$ МПа, $E''_{25^{\circ}\text{C}} = 85$ МПа, $T_c = 128$ °С

При влажности окружающей атмосферы 40%, с помощью голографической записи, были получены микроструктуры с периодом $d \approx 1.5$ мкм и толщиной $T \approx 1$ мкм.

Влияние окиси пропилена на сажеобразование в пламени модельного дизельного топлива

Дмитриев А.М.^{1,2}, Осипова К.Н.^{1,2}, Князьков Д.А.^{1,2}, Шмаков А.Г.^{1,2}

1. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Развитие двигателей внутреннего сгорания (ДВС) идёт параллельно с развитием топливных смесей для их работы. При этом экологическая повестка дня накладывает строгие ограничения на состав выхлопных газов. Помимо углекислого газа основными загрязняющими веществами считаются окислы азота (NO_x), полиароматические углеводороды (ПАУ), мелкодисперсные частицы углерода и сажи.

Как известно, одним из возможных способов подавления ПАУ и сажи является использование кислород содержащих топлив, как в чистом виде, так и в смесях с традиционными видами топлива.

Окись пропилена $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ является перспективной кислород содержащей топливной добавкой, эффективность которой была показана на натуральных экспериментах [1]. Эффективность данной присадки в машинных испытаниях поставила вопрос о химическом механизме влияния $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ на образование ПАУ и сажи.

Целью данной работы стало экспериментальное и численное исследование влияния добавки $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ на образование предшественников сажи и ПАУ в плоском ламинарном пламени модельного дизельного топлива. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии были измерены профили мольной доли прекурсоров сажи и ПАУ в богатых пламёнах смесей н-гептан/толуол (7:3) с разными добавками окиси пропилена. На основе измеренных в экспериментах температурных профилей проведено численное моделирование химической структуры данных пламён. Показано, что увеличение доли $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в пламени уменьшает основную зону горения смеси и снижает относительную концентрацию всех измеренных соединений-прекурсоров. На основе численного анализа кинетической схемы показаны ключевые пути влияния добавки на сажеобразование в пламени н-гептан/толуол. Полученный результат позволяет численно оценить влияние данной топливной присадки и рассчитать оптимальный состав топливной смеси. Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2020-806 (Контракт № 13.1902.21.0014).

1. Цыганков Д.В., Мирошников А.М., Текутьев И.Б. Изучение окиси пропилена в качестве добавки к моторному топливу. 2013. № 3. Р. 114–116.

Синтез, строение и биологическая активность Ag, La и Ag-La наночастиц и материалов на их основе

Довнар Р.И.¹, Васильков А.Ю.², Смотрин С.М.¹, Иоскевич Н.Н.¹, Наумкин А.В.², Штыкова Э.В.³

1. УО «Гродненский государственный медицинский университет», Гродно, Беларусь
2. ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва
3. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Моно- и биметаллические композиты на основе наночастиц Ag, La и Ag-La и биосовместимых полимеров (хлопок и полипропиленовый нетканый материал) получены методом металло-парового синтеза [1]. Структура и состав материалов исследованы методами ПЭМ, СЭМ, МУРР, РФА и РФЭС. Биологическая активность нанокompозитов изучена по отношению к клиническим патогенным полиантибиотикорезистентным штаммам микроорганизмов. Произведено изучение антибиотикограмм микроорганизмов и количественных характеристик антибактериального действия наночастиц изучаемых металлов путём определения минимальной ингибирующей и минимальной бактерицидной концентраций. Выполнено сопоставление силы антибактериального действия с антибактериальной чувствительностью микроорганизмов.

Установлено, что наночастицы серебра, полученные методом МПС, представляют собой эффективное средство в борьбе с патогенными штаммами микроорганизмов. Определены минимальные ингибирующие концентрации наночастиц Ag (МИК), которые находятся в пределах от 7,81 до 31,25 мкг/мл, а минимальные бактерицидные (МБК) – от 31,25 до 62,50 мкг/мл в зависимости от штамма микроба. Доказано отсутствие корреляции между уровнем антибиотикорезистентности клинического штамма и значением ингибирующей концентрации. Выявлено различие в необходимой концентрации наночастиц для проявления бактерицидного или бактериостатического действия в зависимости от принадлежности вида к грамположительной либо грамотрицательной группе микробов. Следовательно, сила антибактериального действия наночастиц изучаемых металлов зависит от строения клеточной стенки бактерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект М20Р-086) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-00030 Бел-а).

1. A. Yu. Vasil'kov, *et.al.* Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles as a Method of Increasing Their Antibacterial Action, *Antibiotics*, **2018**, 7(80), 1-18, DOI: 10.3390/antibiotics7030080

Вероятный механизм образования нанодiamondов при детонации взрывчатых веществ

Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.², Vehanen A.³, Myllymäki V.³, Дорохов А.О.⁴,
Алмазова Н.С.¹

¹ФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”,
Санкт-Петербург

² ИСПМ РАН, Москва

³“Carbodeon Ltd. Oy”, Вантаа, Финляндия

⁴АО “Завод “Пластмасс”, Копейск

Предполагается возникновение фрактальной углеродной сетки с флуктуациями плотности углерода в плазме зоны химических реакций (ЗХР) при взрывном разложении взрывчатых веществ (ВВ). В «узлах» этой сетки, обладающий наибольшей плотностью, углеродный конденсат успевает сформировать трехмерное упорядоченное ядро.

Углеродная плазма за плоскостью Чепмена-Жуге становится сначала жидким углеродом, а затем кристаллизуется в кристаллиты детонационных нанодiamondов (ДНА). Процесс кристаллизации завершается в диапазоне 1/3-3/4 диаметра заряда от фронта детонационной волны.

Заключение:

1. Сделано предположение, что конденсированный углерод в зоне химических реакций должен иметь плотность в диапазоне 2,5-3,2 г/см³ в соответствии с его определением в плазме методом МУРР.
2. Вероятно возникновение фрактальной углеродной сетки с одновременными флуктуациями плотности углерода в ЗХР с образованием трёхмерного упорядоченного ядра в узлах сетки.
3. Время химических реакций в ЗХР укладывается в рамки 0,1-0,3 мкс, а ширина ЗХР – от 0,4 до 1,4 мм для образования ДНА.
4. Образование нанодiamondов происходит на расстоянии от фронта детонационной волны в 1/3 – 3/4 диаметра заряда.
5. Наиболее высокий выход ДНА (более 6% мас.) достигается, когда на его образование уходит 20±2 % мас. от общего углерода ВВ.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19112.

Колебательные режимы в кинетических моделях типа цепей Тоды

Дубовицкий В.А., Иванова А.Н.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Вторая половина XX века характеризуется бурным развитием исследований нелинейных явлений, возникающих в самых различных областях естествознания, физике, химии, биологии. История этого развития, начавшаяся с проблемы эргодичности, изложена в [1] Здесь впервые появилось понятие солитон, странные аттракторы. В эти же годы в химии появились эксперименты, демонстрирующие нетривиальное, в частности, колебательное поведение скорости некоторых реакций, это прежде всего, знаменитая реакция Белоусова, гетерогенное окисление водорода, CO, и большой цикл работ по созданию кинетических моделей, пытающихся объяснить причины этих явлений [2]. Часто в таких моделях были отклонения от принятых в химической кинетике законов сохранения и действующих масс, в гетерогенных реакциях допускалась зависимость энергии активации от степени покрытия катализатора реагентами, что приводило к экспоненциальной зависимости скорости реакций от концентраций. Поэтому возникали вопросы, не являются ли именно эти отклонения причиной нетривиального поведения. Рассмотренная в статье модель, построенная на взаимодействиях, присущих цепочкам Тоды, показывает, что и в рамках классических кинетических моделей с законами сохранения вещества и действующих масс для скоростей реакций возможны сложные разнообразные колебательные режимы. В работе описаны положительные решения модели. Их поведение определяет существование положительной точки покоя. При её отсутствии решение экспоненциально приближается к границе, а при наличии – решение представляет собой колебательный режим. Для почти всех начальных условий положительные решения устойчивы по Пуассону (свойство возвращения Пуанкаре) и эргодичны (имеют среднее по времени значение для любой пробной функции координат) [3]. Численные эксперименты позволяют предположить почти-периодический характер колебательных положительных решений.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации ЦИТИС АААА-А19-119022690098-3.

- [1] Toda M. Theory of nonlinear lattices. 1981. Berlin Springer (перевод Ю.А.Фирсов, А.М.Быков, А.А.Матышев, И.И.Иванчик. изд. МГУ. 1984)
[2] Т.А.Lashina, N.F.Chumakova., G.A.Chumakov, A.I.Boronin // Chemical Engineering Journal. 154(2009). 82-87.
[3] Немыцкий В.В., Степанов В.В. Качественная теория дифференциальных уравнений. М.: Гостехиздат. 1949.

Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами металлических сплавов: особенности формирования структуры при электроискровом спекании

Дудина Д.В.^{1,2,3}, Квашинин В.И.^{1,2}, Батраев И.С.¹, Леган М.А.^{1,2}, Новоселов А.Н.¹, Есиков М.А.^{1,2}, Мали В.И.¹, Анисимов А.Г.¹, Ухина А.В.³, Бохонов Б.Б.³

1. Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия
2. Новосибирский государственный технический университет, Россия
3. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Композиты с алюминиевой матрицей являются перспективными конструкционными материалами благодаря их высокой удельной прочности. В качестве упрочняющей фазы в композитах с алюминиевой матрицей традиционно используют керамические частицы. Недостатком керамических упрочняющих фаз является низкое смачивание поверхности частиц металлом и существенные различия в коэффициентах термического расширения фаз, приводящие к образованию пор и других дефектов в структуре композиционного материала.

В качестве альтернативы керамическим частицам могут выступать частицы аморфных сплавов, интерметаллидов или квазикристаллов.

В данной работе представлены структура и механические свойства композитов с алюминиевой матрицей, полученных электроискровым спеканием (спеканием пропусканием импульсов постоянного тока) порошковых смесей. Спеканию подвергали смеси $\text{Al}+\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$ (аморфный сплав) и $\text{Al}+\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (сплав, содержащий квазикристаллическую фазу).

Особое внимание уделено химическому взаимодействию на границе раздела матрица/упрочняющая фаза, а также образованию упрочняющих включений *in situ* при электроискровом спекании и их влиянию на механические свойства композиционного материала.

Влияние рН среды на механизмы фото-повреждения остатков триптофана и тирозина в составе белка лизоцима

Журавлева Ю.С.^{1,2}, Шерин П.С.^{1,2}

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

Развитие катаракты – образования светорассеивающих областей в хрусталике глаза – протекает через агрегацию белков и их последующую потерю водорастворимости. Одним из путей агрегации белков является ковалентное кросс-сшивание белков, например посредством комбинации радикалов триптофана (Trp^\bullet) и тирозина (Tyr^\bullet) в составе белков. Кросс-сшивки белков через Trp/Tyr недавно были обнаружены в катарактальных хрусталиках глаза человека, что подтверждает их вклад в патологические изменения кристаллинов.

Возникновение $\text{Trp}^\bullet/\text{Tyr}^\bullet$ при одноэлектронном окислении остатков Trp/Tyr может быть связано с главным фактором развития катаракты – окислительным стрессом, в ходе которого увеличивается содержание активных форм кислорода. Окислительный стресс зачастую сопутствует ацидозу – увеличению кислотности среды клеток. Ранее влияние рН среды на образование сшивок было изучено на примере УФ-А-индуцированного (315-400 нм) фотолиза смеси Trp в свободном состоянии и кинуреновой кислоты (KNA) – фотосенсибилизатора УФ-А диапазона, обнаруженного в хрусталике глаза. Реакция триплетного состояния KNA с Trp приводит к образованию Trp^\bullet . Обнаружено, что протонирование Trp^\bullet в кислой среде ускоряет восстановление реагентов и снижает выход всех продуктов, в том числе сшивок $\text{Trp}-\text{Trp}$. В данной работе влияние рН на механизмы УФ-А-индуцированного повреждения было изучено на примере более сложной модели – остатков Trp/Tyr в составе белка лизоцима.

Обнаружено, что белковая глобула уменьшает роль протонирования Trp^\bullet , делая менее выраженным эффект ускорения восстановления реагентов в кислой среде. Понижение рН от 7 до 5 существенно уменьшает выход межмолекулярных $\text{Trp}-\text{Trp}$ кросс-сшивок, одновременно увеличивая выход окисленных форм $\text{Trp}(+\text{O})$, что указывает на высокую конкуренцию между реакциями кросс-сшивания и окисления за радикальные центры в составе белка. Значительное изменение характера УФ-А-повреждения белка при переходе от нейтральной к кислой среде может быть обусловлено как замедлением кросс-сшивания вследствие увеличения кулоновского отталкивания положительно заряженных белковых глобул, так и увеличением реакционной способности другого участника реакций – супероксид-радикала. ВЭЖХ-МС-анализ показал, что $\text{Trp}(+\text{O})$ в составе белка может легко терять молекулу воды с образованием $\text{Trp}(-2\text{H})$, дальнейшие превращения которого в настоящее время неизвестны.

Теоретическое изучение адсорбции СО на поверхности Pd-Cu катализаторов

Завелев Д.Е.¹, Цодиков М.В.¹, Чистяков А.В.¹, Николаев С.А.^{1,2}

1. ИНХС РАН, Москва

2. МГУ, Химический факультет, Москва

Одним из перспективных процессов промышленной органической химии на базе возобновляемого сырья является процесс получения линейных α -спиртов из биоэтанола. Он может быть осуществлён на Pd/Al₂O₃-катализаторе с конверсией 24% и селективностью 70%, однако этот катализатор быстро дезактивируется из-за адсорбции СО. Биметаллический Pd-Cu/Al₂O₃ в той же реакции показывает степень конверсии 41% и селективность 91%, оставаясь активным в течение долгого времени.

В работе изучена адсорбция СО на поверхность (111) ГЦК Pd, Cu и биметаллических твердых растворов Pd-Cu. Энергия адсорбции СО на поверхность служит критерием того, насколько данный состав биметаллической частицы хорошо себя проявит в роли стабильного катализатора синтеза линейных α -спиртов из биоэтанола.

Адсорбция СО на металлическую поверхность изучена квантовохимическим моделированием согласно теории функционала плотности (DFT). Для расчётов использован пакет программ Quantum Espresso 6.4.1. Моделирование сплавов проведено в рамках приближения VCA (virtual crystal approximation) и методом суперячеек (SCA – supercell approach). Также взята модель SAA (single atom alloy catalyst).

Для каждой биметаллической системы рассмотрены: ряд составов во всём диапазоне концентраций, возможные варианты адсорбции молекулы СО на поверхность, значения энергии адсорбции и разности между уровнем Ферми и центром d-зоны.

Во всех рассмотренных случаях наблюдается существенное падение энергии адсорбции СО (на 7-9 ккал/моль по абсолютной величине для VCA и SCA-моделей) при допировании Cu с мольной долей 60%. Для SAA-моделей - на 7-13 ккал/моль меньше, чем в случае чистого Pd. Корреляции между положением центра d-зоны и энергией адсорбции СО не установлено.

При этом падение энергии адсорбции СО для VCA-моделей начинается сразу при введении Cu, в то время как для SCA-моделей требуется более 50% Cu. Эти различия свидетельствуют о существенном влиянии эффектов локальной перестройки поверхности при адсорбции.

Таким образом, показано, что наблюдаемый экспериментально позитивный эффект при использовании биметаллического катализатора PdCu/Al₂O₃ может быть связан с подавлением адсорбции СО, достигаемым при концентрации Pd менее 40%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Размерные эффекты критической температуры для модельных сегнетоэлектриков типа смещения

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Впервые рассмотрены размерные эффекты для критической температуры в сегнетоэлектриках типа смещения. Для этого сформулирован подход, позволяющий привлечь модель решеточного газа, которая активно применялась для описания размерных эффектов в сегнетоэлектриках типа порядок – беспорядок, к описанию аналогичных эффектов в сегнетоэлектриках типа смещения. Рассматривается простейшая модельная система, состоящая из двух взаимопроникающих подрешеток α и γ в простой кубической решетке ($z = 6$). Процесс возникновения спонтанной поляризации рассмотрен в квазихимическом приближении с учетом прямых корреляций между ионами в подрешетке α . Вторая подрешетка γ играет роль стабилизирующего поля, внутри которого реализуются смещения ионов на мягкой подрешетке α .

Размерные эффекты моделируются заданием границ куба фиксированного размера, что меняет характер распределения компонентов системы по сравнению с их распределением в объеме фазы, делая общую систему неоднородной. Техника построения уравнений в МРГ с высокой точностью отражает все типы неоднородностей, которые могут существовать в реальных конденсированных фазах.

Получено, что в сегнетоэлектриках типа смещения уменьшение размера образца приводит к уменьшению критической температуры фазового перехода упорядочения.

Обсуждаются два типа поверхностных вкладов для малых образцов (граница отражает переходную область между твердым телом и вакуумом или паром) и для внутрифазных переходов внутри твердого тела (граница отражает переходную область между двумя фазами твердого тела с разной ориентацией в пространстве оси смещений). Разработана методика расчета поверхностного натяжения для двух указанных типов границ с учетом различий в ориентациях оси смещения по отношению к плоскости границы, что приводит к появлению трех видов поверхностных профилей и поверхностных натяжений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (тема № 44.1).

Расчет поверхностного натяжения расплавов металлов и сплавов по термодинамическому определению Гиббса

Зайцева Е.С., Трапезников А.Е., Товбин Ю.К.
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Расчет поверхностного натяжения (ПН) капель металлов и их сплавов представляет интерес для многих физико-химических процессов. Накопленные в научной литературе экспериментальные данные по ПН металлов плохо согласуются между собой. В свете этого приобретают огромное значение надежные теоретические измерения ПН металлических сплавов, справедливые в широких интервалах температур и концентраций.

В работе использовалось термодинамическое определение Гиббса для ПН, выполнение которого обеспечивают следующие требования к методам расчета в паро-жидкостных системах: (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) требуется использовать эквимолекулярную разделяющую поверхность для чистого вещества или ее аналога для смесей.

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 исследовались как макрофазы, так и капли малого размера чистых металлов и их бинарных сплавов. Проанализированы зависимости ПН от температуры, состава и размера капель. Проведено сравнение температурных и концентрационных зависимостей ПН и его температурного коэффициента объемных фаз чистых металлов и их сплавов с экспериментальными данными. Получены оценки на минимальный размер малых капель расплавов, обладающих внутри себя свойствами однородной фазы и соответствующие ее термодинамической устойчивости.

Получено, что для рассмотренных металлов и сплавов в области исследуемых параметров размерные зависимости ПН и минимального размера малых капель обладают практически универсальными зависимостями от радиуса и температуры, что позволяет их использовать для оценок и предсказаний термодинамических свойств расплавов.

Теоретическое и экспериментальное исследование катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$

Засимов П.В.¹, Тюрин Д.А.¹, Рязанцев С.В.², Фельдман В.И.¹

1. Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
2. Центр по энергетическим наукам и технологиям, Сколтех, Москва

Изучение структуры и свойств ионизированных состояний изомеров с общей формулой $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ (пропиналь, циклопропенон и пропадиенон) представляют существенный интерес для понимания химических процессов, протекающих в атмосферах планет и межзвёздном пространстве, а также для физической органической химии и масс-спектрометрии [1]. Одним из наиболее распространённых экспериментальных подходов для изучения подобных высокореакционноспособных частиц является метод матричной изоляции, который особенно эффективен в сочетании с квантовохимическими расчётами. В данной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$, образующихся при ионизации комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$.

Расчёты выполнены с использованием метода UCCSD(T) с корреляционно-согласованными базисами типа Lna_3 ($n = 2, 3, 4$). На этом уровне были оптимизированы геометрии, а также рассчитаны гармонические частоты и спиновые плотности. Спиновые плотности использованы для вычисления констант сверхтонкого взаимодействия. Энергии $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$ изомеров вычислялись на уровне UCCSD(T) с экстраполяцией к предельному базисному набору. Эксперименты проводились с заранее приготовленными газовыми смесями состава $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (1:3:1000), которые осаждались на охлаждаемую подложку криостата. Осаждённые матрицы облучались рентгеновским излучением при 6 К. Фотолиз облучённых матриц проводился с использованием набора светодиодов.

Полученные результаты позволили впервые охарактеризовать структуру, колебательные характеристики и магнитно-резонансные параметры катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$, который был получен в результате радиолиза изолированного комплекса 1:1 $\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{CO}$ в аргоне. Сравнение расчётных и экспериментальных данных позволяет заключить, что в эксперименте регистрируется E-НССНСО⁺ изомер катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^+$. При фотолизе этого катион-радикала светом с длиной волны 400–470 нм наблюдается его изомеризация в $\text{H}_2\text{ССССO}^+$ изомер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00579-а).

1. J. L. Holmes, K. J. Jobst, J. K. Terlouw, *Eur. J. Mass. Spectrom.* **2009**, *15*, 2, 261–273.

Разработка и исследование высокоэффективного Ga-Sb-Ni-P-W-O/SiO₂ катализатора для окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил

Зенковец Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Получение акрилонитрила окислительным аммонолизом пропана является одним из перспективных процессов органического синтеза, благодаря дешевизне и доступности исходного сырья и широкому использованию акрилонитрила в промышленности. В связи с этим разработка высокоэффективных катализаторов для данного процесса является актуальной задачей.

В настоящей работе изучено формирование многокомпонентного Ga-Sb-Ni-P-W-O/SiO₂ катализатора и его каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил.

Катализатор получают смешением предварительно синтезированного рентгеноаморфного фосфорсурьмяного соединения с растворами азотнокислого галлия и азотнокислого никеля, аммония вольфрамвокислого и SiO₂ с последующей распылительной сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 750 °С.

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии высокого разрешения катализатор является сложным наноструктурированным оксидным соединением, состоящим из некогерентно сросшихся между собой высокодисперсных кристаллитов на основе антимоната галлия с размером частиц 10-12 нм. Блоки образующегося соединения тонким слоем достаточно равномерно стабилизируются на поверхности SiO₂ с образованием между ними межблочных границ с разупорядоченной структурой, в области которых стабилизируются фрагменты фосфорсурьмяного соединения. В образующемся соединении на основе антимоната галлия параметры решетки "а" и "с" значительно увеличены по сравнению со стандартным антимонатом галлия, что свидетельствует об образовании сложно промотированного соединения, в котором ионы никеля частично замещают ионы галлия, а ионы вольфрама замещают ионы сурьмы.

Полученный катализатор характеризуется достаточно высокой эффективностью в реакции окислительного аммонолиза пропана. Выход акрилонитрила за проход при использовании промышленных пропан-пропиленовых фракций составляет 55%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Образование радикалов и цепные реакции с участием глутатиона и пероксида водорода

Зинатуллина К.М.¹, Орехова А.В.¹, Касаикина О.Т.¹, Храмеева Н.П.²

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

2. ИБХФ РАН, г. Москва

Глутатион (GSH) – эндогенный тиол, трипептид, в литературе считающийся главным биоантиоксидантом, поскольку присутствует во всех клетках и тканях в концентрации 0,1 - 10 мМ, участвует в реакциях с активными формами кислорода (АФК) и тиол-дисульфидного обмена. Эти реакции играют важную роль в функционировании живых организмов, а редокс пара GSH/GSSG и H₂O₂ занимает центральное место в определении окислительно-восстановительного гомеостаза и внутриклеточной передачи информации. GSH взаимодействует с радикалами и восстанавливает гидропероксиды. В живых организмах восстановление гидропероксидов ускоряется ферментами глутатионпероксидазами. Непосредственное взаимодействие GSH и H₂O₂ протекает экзотермически и стехиометрически: $2 \text{GSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{GSSG} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Молекула GSH содержит две карбоксильных группы с pKa 2,5 и 3,7, и в воде образует кислые растворы (pH << 7), а в щелочных растворах часто смещает pH в кислую сторону. Детальные исследования кинетики и механизма реакции GSH с H₂O₂ в деионизированной воде (без ферментов) показали, что реакция сопровождается образованием свободных радикалов. Скорость образования радикалов (W_i), составляет доли процента (~ 1%) от скорости расходования GSH (W_{GSH}), но тиольные радикалы могут инициировать тиол-ен реакцию тиолов с ненасыщенными соединениями. Кинетика и состав продуктов тиол-ен реакции детально изучены на примере взаимодействия GSH с ненасыщенным фенолом ресвератролом (RVT) в присутствии H₂O₂. RVT расходуется по радикально-цепному механизму со скоростью, соответствующей уравнению: $W_{\text{RVT}} = W_i + a[\text{RVT}]W_i^{0.5}$. При pH > 7 радикалы не образуются, RVT не расходуется, а W_{GSH} больше, чем в деионизированной воде. Установлено, что в присутствии нейромедиатора ацетилхолина (ACh) увеличиваются скорости расходования GSH и выход радикалов в реакции с H₂O₂. Ионы K⁺ увеличивают скорость окисления GSH пероксидом водорода, но при этом уменьшают выход радикалов в этой реакции. Степень влияния катионов на W_i в реакции GSH с H₂O₂ в воде уменьшается в ряду ACh⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > вода > K⁺.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (проект № 0082-2018-0006) и при поддержке гранта РФФИ №20-03-00753.

Взаимодействие сферических ударных волн с перфорированной преградой в конической ударной трубе

*Иванцов А.Н.¹, Гук И.В.², Медведев С.П.¹, Михайлин А.И.^{1,2}, Сильников М.В.^{1,2},
Тереза А.М.¹, Хомик С.В.¹*

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

2.АО "НПО Спецматериалов", Санкт-Петербург

Экспериментальным путем выявлены закономерности взаимодействия сферических ударных волн (СУВ) с перфорированной преградой (ПП). Для моделирования СУВ использовалась коническая ударная труба КУТ-14 с углом раствора 14° и открытой с торца конической камерой низкого давления длиной 2 м. ПП в форме диска диаметром 300 мм была выполнена из листа стали Ст3 толщиной 8 мм и имела 296 10-мм отверстий. Проницаемость преграды при всех открытых отверстиях составляла 0.4. ПП помещалась перпендикулярно потоку на расстоянии 0.77 м от мембраны. В экспериментах варьировалась интенсивность СУВ.

Выявлены два основных эффекта взаимодействия СУВ с ПП. Первый эффект – ожидаемое ослабление амплитуды и импульса фазы сжатия СУВ. Второй эффект – формирование вторичной ударной волны, которая является следствием отражения падающей ударной волны от преграды. Дополнительные детали сложной картины течения получены путем анализа результатов численного моделирования. Установлено, что за ПП формируется система вторичных сферических ударных волн, приводящая к развитию вихревой структуры течения. В ударной трубе постоянного сечения вихревое движение быстро упорядочивается за счет диссипации вихрей на боковых стенках. В случае конической ударной трубы влияние стенок ограничено, и вихревые структуры существуют относительно продолжительное время. Учет выявленных закономерностей необходим при проектировании систем защиты от фугасного действия взрыва с помощью проницаемых преград.

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект № 19-19-00554)

LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0 – 1) перовскиты в процессах, протекающих с участием кислорода

Исупова Л.А., Герасимов Е.Ю., Рогов В.А., Просвирин И.П.
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Перовскиты ABO₃ благодаря своим физико-химическим свойствам и возможности дополнительного их регулирования введением замещающих катионов в подрешетки А и В представляют интерес в качестве катализаторов различных процессов, протекающих с участием кислорода оксида. Объектом исследования являются перовскиты LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x=0–1), приготовленные методом Pechini с последующей термообработкой при 900 °С, которые были исследованы в реакциях окисления СО, СН₄, разложения закиси азота и окислительной конденсации метана. Физико-химические свойства оксидов охарактеризованы методами РФА, ВЕТ, ЭМ, РФЭС, Н₂-ТПВ.

Показано, что приготовленные образцы с x<0.4 являются орторомбическими перовскитами, в то время как образцы с x>0.4 – ромбоэдрическими. Согласно данным Н₂-ТПВ при увеличении x в образцах снижается количество слабосвязанного кислорода и начальная температура их восстановления, а по данным РФЭС на поверхности увеличивается содержание лантана. Удельная поверхность образцов при увеличении x до 0.8 увеличивается.

В реакциях окисления СО и СН₄, протекающих в области температур до 600 °С, все промежуточные оксиды характеризуются меньшей каталитической активностью по сравнению с крайними членами ряда, в то время как в реакциях разложения закиси азота и окислительной конденсации метана, протекающих при температурах выше 700 °С, напротив, характеризуются более высокой активностью.

Показано, что на наблюдаемое снижение каталитической активности в зависимости от состава оксидов в реакциях окисления СО и СН₄ дополнительное влияние оказывает блокировка поверхности продуктом реакции (СО₂). Поэтому образцы с максимальным содержанием лантана на поверхности (x=0.6-0.8) характеризуются пониженной активностью. В высокотемпературных реакциях разложения закиси азота и ОКМ наблюдаемое изменение активности от состава через максимум при x=0.2 может быть обусловлено более низкой подвижностью кислорода на поверхности LaMnO₃, что тормозит стадию десорбции молекулярного кислорода в реакции разложения закиси азота и стадию реокисления активного центра в реакции ОКМ [1-2].

[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]. Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М, Исупова Л.А. //Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. №3. С. 410-418.

Кинетика 1,3-диполярного циклоприсоединения различных мономеров к имидазолин-N-оксидам

Калетина П.М.^{1,2}, Черкасов С.А.^{1,2}, Семикина А.Д.^{1,2}, Пархоменко Д.А.¹

1. НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Одним из используемых в промышленности методов получения полимеров является радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (РКП НР). В РКП НР в качестве инициатора выступает алкоксиамин, в результате реакции гомолиза которого образуются нитроксильные радикалы. Скорость распада инициатора влияет на эффективность протекания полимеризации. Исходя из этого следует, что для продуктивного процесса инициатор должен распадаться гораздо быстрее, чем протекает весь процесс полимеризации.

На сегодняшний день существует несколько подходов к изменению скорости гомолиза («активация») алкоксиамина. Наиболее перспективным среди имеющихся подходов является 1,3-диполярное циклоприсоединение мономеров к алкоксиамину [1]. Данный процесс может протекать как *in-situ* (в полимеризационной среде), так и непосредственно перед использованием в РКП НР («пре-активация»). Разные мономеры имеют различную скорость присоединения к алкоксиамину. Так же их присоединение может по-разному ускорять гомолиз алкоксиамина. Исходя из этого, является разумным проведение «пре-активации» алкоксиамина с использованием одного наиболее оптимального мономера. Для выбора «оптимального» мономера появляется необходимость измерения константы скорости 1,3-диполярное циклоприсоединение мономеров к алкоксиамину.

В данной работе были измерены Аррениусовские параметры реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения серии из 11 различных мономеров к 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксилу. Из полученных данных были выбраны мономеры, которые продемонстрировали наиболее высокую скорость присоединения. Для этих мономеров была экспериментально определена константа скорости 1,3-диполярного циклоприсоединения к алкоксиамину.

Кроме того была произведена оценка энергии «активации» алкоксиаминов, активированных 1,3-диполярным циклоприсоединением каждым из 11 мономеров.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-73-00350.

1. Edeleva M. et al. //Chemical Communications. – 2019. – Т. 55. – №. 2. – С. 190-193.

Деформационная инженерия в гетероструктурах W/Gd/W/MgO

Кашин С.Н.^{1,2}, Коплак О.В.¹

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

2. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Возникновение микронапряжений на межфазных границах в многослойных магнитных наноструктурах является аккуратным рычагом управления магнетокалорическими свойствами магнитного слоя. В работе использовались гетероструктуры W/Gd/W/MgO, в которых варьировалась кристаллографическая ориентация подложки MgO и толщина слоя гадолиния $t = 100 - 300$ нм. По причине различия параметров кристаллических решеток Gd, MgO и W на межфазной границе возникают микронапряжения, которые вносят свой вклад в величину магнетокалорического эффекта (рис.1). Наибольшие значения микронапряжений и величины МКЭ обнаружены для образцов с ориентацией подложки (111) (рис.1). Максимальное изменение величины магнитной энтропии ΔS составило 7.74 Дж/кгК в поле 5 Тл для образца Gd с толщиной слоя $t = 100$ нм и ориентацией подложки MgO (111) (рис. 1).

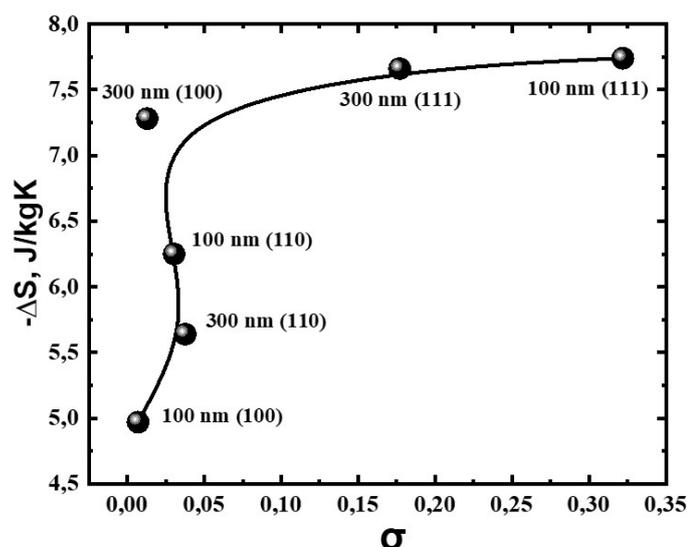


Рис.1. Влияние микронапряжений на максимальное изменение энтропии ΔS_{max} для серии образцов Gd.

При этом относительная мощность охлаждения RCP в образцах гетероструктур с толщиной слоя Gd $t = 100$ нм и ориентацией MgO (111) достигает 393.7 Дж/кг, что немногим меньше, чем для объемного Gd (~ 400 Дж/кг). В работе обсуждается связь изменения структурных и магнитных характеристик в многослойных структурах.

Работа выполнена в рамках тематической карты ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8

Полимерные мембраны Нафион для пост-литиевых источников тока

Каюмов Р.Р.¹, Шмыглева Л.В.¹, Скворцов Д.А.², Нечаев Г.В.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Поиск новых материалов с высокими транспортными свойствами актуален для создания более энергоемких и эффективных электрохимических источников энергии, таких как литиевые и металл-ионные аккумуляторы. Фундаментальный и практический интерес представляют твердые полимерные электролиты с униполярной ионной проводимостью. Среди таких материалов значительные перспективы в неводных средах имеют полимерные электролиты на основе иономеров, содержащих перфторированные ионогенные группы ($-\text{CF}_2\text{SO}_3-$ и др.) – один из самых слабых координирующих анионов, обеспечивающих высокую концентрацию противоионов. Это, в свою очередь, способствует переносу заряда, особенно при высоких концентрациях электролита.

Униполярная проводимость катионов лития, натрия, калия и т. д. в подобных материалах зависит от природы апротонного растворителя, выступающего в роли пластификатора. Индивидуальные растворители не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к исследуемым электролитам. Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях побудило к оценке пластифицирующих смесей с умеренно высокими диэлектрическими постоянными.

Поиск закономерностей в катионной проводимости мембран в солевой форме в апротонных средах является важной задачей для проблемы создания твердотельных полимерных электрохимических устройств с ионами металлов.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных и расчетных методов исследования эффекта пластификации апротонными растворителями солевых форм мембран Нафион- M^+ (где, $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$) на их физико-химические и транспортные свойства, а также результаты апробации в прототипах гибких тонкопленочных литиевых и пост-литиевых аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Фотоактивные производные цимантрена, имеющие каскадную и дендримерную структуру: синтез и свойства

Келбьшева Е.С., Телегина Л.Н.
ИНЭОС РАН, Москва

В настоящее время большое внимание уделяется фотохромным материалам на основе металлоорганических соединений. Недавно нами было показано, что монозамещенные бифункциональные производные цимантрена, содержащие карбаматные, амидные, пиридиновые и олефиновые группы, образуют обратимые фотохромные системы с высоким квантовым выходом [1-2]. Дендримеры представляют собой новое бурно развивающееся направление органической и элементорганической химии монодисперсных соединений каскадного строения с широким диапазоном молекулярных масс от десятков до 10^n ($n=2-5$) Дальтон. Преимуществом дендримеров перед полимерами является высокая степень структурной регулярности, молекулярная монодисперсность, легкость введения различных функциональных групп, а также возможность химической модификации дендримерных молекул.

С целью создания металлоорганических жидкокристаллических фотохромных систем впервые осуществлен синтез амидных и тиоуреидных производных цимантрена каскадного строения, способные к образованию в растворе и без растворителя фотохромных систем за счет обратимого внутри- и межмолекулярного обмена лигандами у координационно ненасыщенного атома Mn. С целью изучения влияния в молекуле нескольких цимантренильных фрагментов на фотохимические, спектральные и люминесцентные свойства материалов нами впервые получены дендримеры нулевого поколения с тремя цимантренильными группами и полифениленовым ядром. Было показано, что в процессе фотолиза образование дикарбонильных хелатов происходит одновременно по всем трем ветвям независимо друг от друга. При этом экстинкция хелатов по данным UV-Vis спектроскопии увеличивается более чем в 3 раза, по сравнению с мономерными аналогами. Для изучения поведения дендримерных наночастиц в растворе до и после облучения были изучены их реологические свойства.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования.

Литература

1. E.S. Kelbysheva, M.G. Ezernitskaya, T.V. Strelkova, Yu.A. Borisov, A.F. Smol'yakov, Z.A. Starikova, F.M. Dolgushin, A.N. Rodionov, B.V. Lokshin, and N.M. Loim; *Organometallics*, 2011, 30, 4342-4353.
2. E.S. Kelbysheva, L.N. Telegina, A.N. Rodionov, T.V. Strelkova, M.G. Ezernitskaya, B.V. Lokshin, and N.M. Loim; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 23, 3767-3773.

Влияние гибридного материала состава детонационный наноалмаз-графеновые наноструктуры полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на твердость и теплопроводность алюминиевого композита

Возняковский А.А.¹, Возняковский А.П.², Кидалов С.В.¹, Подложнюк Н.Д.¹

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

2. ФГУП “НИИСК” им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург

Гибридный наноуглеродный материал наноалмаз детонационного синтеза-малослойные графеновые нанолиты полученный методом самораспространяющийся высокотемпературного синтеза был впервые исследован в качестве добавки в композит на основе алюминия.

В качестве исходных материалов для синтеза гибридного наноматериала использовалась целлюлоза микрокристаллическая (ч.д.а.) в смеси с детонационными наноалмазами производства СКТБ «Технолог», а также нитрат аммония (ч.д.а.). В качестве исходной матрицы для синтеза композита использовался алюминиевый порошок марки ПА-4 (размер частиц не более 63 мкм).

Исходный порошок алюминия смешивался с гибридным наноматериалом в гравитационном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 30 минут до получения гомогенной смеси. Концентрация гибридного наноматериала составляла 0.25, 0.5, 1, 2 и 4 масс. %. Полученные смеси прессовались на ручном прессе при давлении 400 МПа в таблетки диаметром 10 мм и помещались в контейнер высокого давления для дальнейшей обработки методом горячего прессования.

Горячее прессование проводилось на гидравлическом прессе ДА 0040 усилием 9.8 МН в камере высокого давления типа “усеченная полусфера” при давлении 1 ГПа при варьировании температуры от 300 до 1000 С при выдержке от 15 до 120 секунд. Нагрев контейнера высокого давления осуществлялся пропусканием переменного электрического тока (0.3–0.8 кА) при напряжении 3–6 В в режиме стабилизации электрической мощности. Точность стабилизации электрической мощности составляла $\pm 5\%$. Температура внутри контейнера определялась по калибровочной зависимости мощность–температура.

Введение до 4 масс. % гибридного наноматериала наноалмаз детонационного синтеза-малослойные графеновые нанолиты позволило повысить твердость исходной алюминиевой матрицы в 2 раза, а также снизить теплопроводность до 2-х раз сохранив низкую плотность, сравнимую с плотностью исходного алюминия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129-мк.

Синтез ультрапористых керамических материалов на основе Ti-Al для фильтрации жидкостей и газов

Кириллов А.О.¹, Уваров В.И.¹, Капустин Р.Д.¹
ИСМАН, г. Черноголовка

Для очистки и переработки жидкостей и газов широко применяются фильтры на основе органических полимеров, однако данные материалы обладают широким перечнем недостатков: отсутствие сорбционных свойств, низкие механические характеристики и жаростойкость и др. Керамические материалы обладают многими очевидными преимуществами по сравнению с другими материалами, такими как полимеры или металлы; свойства твердости, химической инертности, устойчивости к тепловым ударам, коррозионной и износостойкости, а также низкой плотности являются качествами, часто необходимыми по условиям эксплуатации.

Фильтрация питьевой воды снижает угрозу заболеваний, вызываемых бактериями, простейшими и вирусами. Кроме того, фильтрация сточных вод, производимая многими отраслями промышленности, снижает выбросы, вредные для окружающей среды.

К настоящему времени были проведены исследования по синтезу фильтрующего керамического материала с субмикронными порами на основе системы Ti-Al. С применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в режиме теплового взрыва были получены субмикронные керамические фильтры из смеси порошков Ti и Al (40% на 60% масс.%) с образованием $TiAl_3$ и незначительным количеством Al_2O_3 и Al. Исследованная открытая пористость полученного материала составила до 48%, а величина пор от 0,1 до 0,2 мкм, эффективность пористого материала $E = 99,999 \%$; фильтрационный показатель $\gamma = 0,062$. Производительность ультрафильтрации газов при перепаде давления на фильтре 2 КПа до 40 л/см² час; производительность ультрафильтрации воды составлял от 2 до 10 л/см² час при перепаде давления на фильтре 0,1 МПа.

Полученные фильтры из керамических материалов с ультрапористой структурой могут использоваться в качестве фильтроэлементов для малых установок, позволяющих производить тонкую очистку воды от бактерий, вирусов, растворенного органического углерода, а также для тонкой очистки воздуха, технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей. Разработанные мембранные СВС-фильтры также могут использоваться в установках, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах до 1000°C.

Окислительный пиролиз сернистого бурого угля

*Кислов В.М., Зайченко А.Ю., Цветков М.В., Салганский Е.А., Цветкова Ю.Ю.,
Подлесный Д.Н., Пилипенко Е.Н.*
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Несмотря на то, что уголь – одно из самых «грязных» видов топлива, его использование в энергетике и других отраслях промышленности постепенно растет [1]. В связи с этим становится весьма актуальным поиск методов использования углей с минимальным ущербом для окружающей среды.

Цель работы – исследование содержания серы в твердых продуктах при различных режимах термообработки сернистых бурых углей. Объектом исследования являлся сернистый бурый уголь Подмосковского бассейна, характеризующийся преобладанием сульфидной серы в виде пирита (FeS_2), халькопирита (CuFeS_2) и марказита (полисульфида железа, FeS_2).

Эксперименты проводили в муфельной электропечи СКВ 15/12. В печь помещали навески частиц угля массой 25.0 г, размер частиц составлял 1.5, 2.5 и 5.0 мм. Быстрый нагрев осуществлялся в температурном диапазоне от 500 до 1200°C с временем выдержки при заданной температуре в течение 15 с. При постепенном нагреве образцы одновременно размещали внутри печи и нагревали от комнатной температуры до 1200°C. По достижении заданной температуры один из образцов вынимали из печи, остужали и взвешивали, затем отдавали на элементный анализ.

Эксперименты показали, что при быстром нагреве угля в основном происходят процессы дегидратации и карбонизации. Содержащаяся в угле сера практически полностью остается в твердом остатке.

При постепенном нагреве от 300 до 900°C преимущественно идут процессы пиролиза, сопровождающиеся интенсивным выделением летучих. При температуре 900°C карбонизация практически полностью завершается. В диапазоне температур от 900 до 1200°C идет окисление коксового остатка, протекающее с постоянной скоростью. Содержание серы в твердом остатке определяется температурой и интенсивностью окисления органической массы угля. Наилучшими температурными условиями для термической переработки данного угля является интервал 1000–1200°C, обеспечивающий достаточно полное сгорание содержащегося в нем углерода, но не приводит к полному выгоранию находящихся в нем соединений, содержащих серу.

Измерения элементного состава используемых материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер государственной регистрации АААА-А19-119-022690098-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года / <https://minenergo.gov.ru/node/18038>, утверждена 09.06.2020, 93 с.

Энергоэффективность газификации твердых топлив в режиме фильтрационного горения

*Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Салганский Е.А., Подлесный Д.Н.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка*

Выбор способов рационального использования различных твердых топлив связан с сопоставлением энергетической эффективности этих процессов. В качестве параметра для такой оценки принято использовать КПД процесса, однако в данном случае задача затруднена отсутствием единообразного способа расчета КПД для различных энергетических устройств.

В данной работе проведен анализ и выбран способ расчета КПД газификации, который позволяет наиболее полно характеризовать энергетическую эффективность подобных процессов. Выполнена оценка энергоэффективности газификации различных твердых топлив в режиме фильтрационного горения, рассмотрены режимы газификации углеродных и органических топлив с влажностью до 70% и зольностью до 90%.

Проведенный анализ показывает, что зависимость энергетического КПД газификации углеродных топлив от содержания горючей части и влажности в значительной мере определяется реакционной способностью образующегося коксового остатка.

Для топлив с низкорреакционным коксовым остатком определяющим фактором является кинетика процесса, и, как следствие, сильная зависимость характеристик горения от температуры. Наибольшая энергетическая эффективность газификации таких трудногорючих топлив в режиме фильтрационного горения достигается при равенстве теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз, при котором температура горения максимальна. Для малозольных топлив наиболее действенным способом варьировать соотношение теплоемкостей потоков фаз является добавка к газифицируемому топливу частиц твердого инертного материала. При газификации трудногорючих топлив добавка инертного материала позволяет существенно повысить температуру горения и увеличить КПД. КПД газификации таких топлив без инертной добавки существенно ниже, так как происходит снижение теплоты сгорания газообразных продуктов и степени сгорания топлива. Для топлив с высокорреакционным коксовым остатком подобных кинетических ограничений нет, поэтому энергетически более выгодными становятся режимы переработки топлив с малой зольностью.

Газификация в фильтрационном режиме позволяет перерабатывать топлива с влажностью 40-50% практически без снижения энергетических характеристик газификации. Сушка влажных топлив происходит внутри реактора за счет тепла выходящих из зоны горения газообразных продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Моделирование структуры комплекса Cas12u1-gRNA-DNA

Книга А.Е.^{1,2}, Горбенко Ф.В.³, Поляков И.В.^{1,2}, Немухин А.В.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля, Москва
3. ЕТН, Цюрих

Значительный прогресс в области геномного редактирования был достигнут с помощью белка CAS9. Перспективным направлением является миниатюризация таких белков, для чего осуществляется направленная эволюция Cas12u1. Для направленного мутагенеза Cas12u1 необходима структурная информация о белок-РНК-ДНК комплексе, которая может быть получена с помощью молекулярного моделирования.

С помощью модели скрытых марковских цепей был проведён поиск в базе данных BFD (2.5×10^9 белковых последовательностей). Полученное выравнивание было использовано для предсказания расстояний между аминокислотными остатками по методу trRosetta. Последовательность гидовой РНК была использована для предсказания вторичной структуры с помощью сервера RNAFold. Для получения третичной структуры использовалось моделирование Монте-Карло в соответствии с протоколом RosettaRNA. Для уточнения модели и построения четвертичной структуры использовалось моделирование по гомологии, с использованием шаблона CasX (6NY3) по протоколу RosettaCM.

С помощью ab initio фолдинга была получена модель четвертичной структуры комплекса Cas12u1-gRNA. Она была сравнена с установленной методом криоэлектронной микроскопии структурой (7C7L)[1], было установлено, что положение дуплекса ДНК-РНК в комплексах CasX и Cas12u1 обладает высокой степенью сходства. Третичная структура РНК была установлена с умеренной точностью, главной трудностью ab initio моделирования стало предсказание её узловой структуры.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 19-03-00043 с использованием оборудования ЦКП ВР МСЦ РАН.

1. Takeda, S. N., Nakagawa, R., Okazaki, S., Hirano, H., Kobayashi, K., Kusakizako, T., Nishizawa, T., Yamashita, K., Nishimasu, H., & Nureki, O. (2021). *Molecular Cell*, 81(3), 558-570.e3. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2020.11.035>

Влияние гидродинамической кавитации на окисление сульфидных растворов кислородом

Коваленко О.Н., Хрустова К.А.

Институт катализа СО РАН г. Новосибирск

Одним из наиболее эффективных способов тонкой очистки газов и жидких стоков от сероводорода, является жидкофазное окисление Na_2S кислородом в присутствии катализаторов на основе сульфопроизводных фталоцианина кобальта. Механизм реакции окисления зависит от pH раствора. В нейтральных и слабощелочных средах (pH 7÷9) реакция протекает по полисульфидному механизму, связанному с Red-Ox переходом $\text{Co(II)} \leftrightarrow \text{Co(I)}$ и участием интермедиатов с высокой реакционной способностью –ионов полисульфидов S_n^{2-} . В сильно щелочных средах (pH ≥ 11) происходит разрушение цепи S_n^{2-} и реакция протекает по медленному механизму прямого окисления ионов HS^- связанному с переходом Red-Ox $\text{Co(II)} \leftrightarrow \text{Co(III)}$. При pH 10÷11 путь реакции зависит от концентрации катализатора, наличия в растворе добавок, которые стимулируют образование S_n^{2-} или препятствуют его разрушению.

Кавитационное воздействие на компоненты реакционного раствора может способствовать как интенсификации массообменных процессов, так и образованию Red-Ox радикалов с высокой реакционной способностью и быть эффективным способом достижения устойчивого режима каталитического окисления сульфидного раствора кислородом по полисульфидному механизму в широком диапазоне pH раствора.

В настоящей работе представлены результаты окисления сульфидных растворов кислородом воздуха в присутствии тетрасульфофталоцианина кобальта ($\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$) в реакторе с роторным генератором гидродинамической кавитации. Окисление 0,05÷0,15М раствора Na_2S проводили при температуре 25÷40°C и pH раствора 10,5 и 12,5 в диапазоне концентраций катализатора 5÷10 μM .

Найдено, что кавитационное воздействие приводит к снижению наблюдаемой энергии активации, увеличению скорости окисления Na_2S и селективности по элементной сере.

Показано, что механохимическая активация компонентов реакционного раствора в условиях гидродинамической кавитации способствует ускорению образования активных интермедиатов – ионов S_n^{2-} и обеспечивает устойчивый режим каталитического окисления сульфидного раствора кислородом по полисульфидному механизму в щелочных и сильнощелочных средах.

Инженерия аморфных микропроводов PrDyFeCoB

Коплак О.В.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Микропровода на основе RE-TM-B (RE-редкоземельный элемент, TM-переходный металл, B-бор) благодаря своим уникальным характеристикам демонстрируют значительное расширение спектра своих практических применений. В работе показана возможность программируемой инженерии аморфных микропроводов PrDyFeCoB с помощью быстрого лазерного облучения, приводящей к локальной кристаллизации (рис.1.а-с).

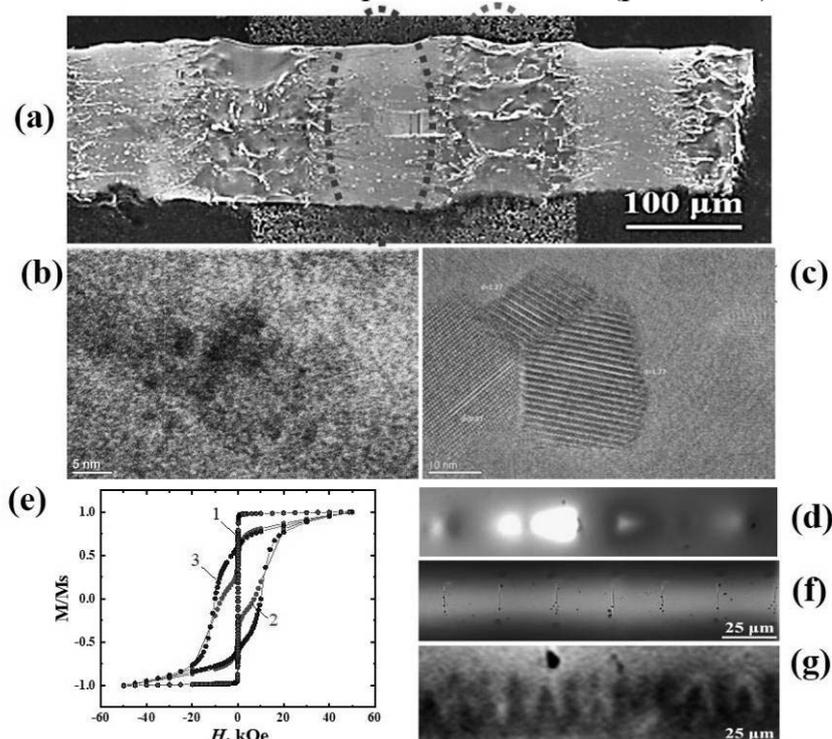


Рис.1. а-СЭМ-изображение микропровода после лазерного облучения. б-с-ПЭМ-изображения аморфной и кристаллической частей микропровода, е-петли гистерезиса микропровода до (1), после нанесения а-Fe (2) и после отжига (с). Распределение радиальной намагниченности в микропроводе (d) до нанесения механического профилирования (f) и после (g).

Показано, что отжиг и покрытие микропроводов PrDyFeCoB слоем а-Fe приводит к критическому изменению параметров петли гистерезиса (рис.1.е). Локальное механическое профилирование приводит к упорядочиванию доменной структуры микропровода (рис.1 d-g). Показана возможность локальной концентрации градиента магнитного поля у вершины микропровода, что необходимо для адресного захвата магнитомеченных клеток.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-32-70025.

Влияние альбумина на трансформацию динитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинными лигандами

Кормухина А.Ю.^{1,2}, Покидова О.В.², Котельников А.И.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

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

2. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

3. МГОУ, г. Мытищи

В конце прошлого столетия было установлено, что вазодилатирующий эффект препаратов, используемых для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, обусловлен действием монооксида азота NO. В связи с этим, разработка и дальнейшее исследование экзогенных доноров NO является актуальным и перспективным направлением современной науки.

В Институте проблем химической физики РАН был синтезирован моноядерный катионный нитрозильный комплекс железа (НКЖ) с N-этилтиомочевинными лигандами $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))_2(\text{NO})_2]^+\text{Cl}^- \cdot [\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))\text{Cl}(\text{NO})_2]^0$ (комплекс **1**), который по своему противоопухолевому потенциалу для терапии глиобластомы значительно превосходит препараты сравнения – цисплатин и сатраплатин [1].

Установлено, что одной из основных мишеней действия НКЖ *in vivo* является транспортный белок крови альбумин [2]. В связи с этим, в данной работе нами был рассмотрен распад исследуемого комплекса **1** в различных условиях в присутствии и отсутствии белка.

С помощью метода УФ-Вид спектроскопии показано, что в системе с белком в анаэробных и аэробных условиях в спектрах поглощения наблюдается появление плеча на 370-410 нм, которое отсутствует в спектре комплекса **1** в Трис-НСl буфере. По реакции Грисса показано, что комплекс **1** в присутствии альбумина становится более пролонгированным донором NO. Методом флуоресцентной спектроскопии было проанализировано связывание комплекса **1** с BSA. Для количественной оценки тушения собственной флуоресценции белка использовано модифицированное уравнение Штерна-Фольмера и определена константа Штерна-Фольмера: $K=4,9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Также для анализа влияния связывания комплекса с белком на эффективность тушения каждого остатка триптофана рассчитан радиус Фёрстера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316).

[1] N.A. Sanina, N.Yu. Shmatko, D.V. Korchagin, et.al, Journal of Coordination Chemistry, 2016, 69, 812.

[2] К.В. Shumaev, O.V. Kosmachevskaya, A.A. Timoshin, et.al, Methods in Enzymology, 2008, 436, 445.

Метод лазерного испарения для синтеза функциональных оксидных наночастиц

Костюков А.И., Нашивочников А.А., Снытников В.Н.

ИК СО РАН, г. Новосибирск

В настоящее время широко востребованы эффективные методы синтеза наноразмерных материалов для различных практических приложений. Получаемые наноматериалы изучаются с целью контролируемого изменения их свойств в нанометровом масштабе.

В работе для синтеза функциональных оксидных наночастиц предложено использовать метод лазерного испарения материала в газовой среде. Исследования проведены на однокомпонентных оксидах Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , а также многокомпонентных оксидах Cr , Fe , $\text{Eu:Al}_2\text{O}_3$, Eu:ZrO_2 , $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$, $\text{Eu:Gd}_2\text{O}_3$. Достоинство этого лазерного метода заключается в возможности контролируемо изменять большое число параметров, влияющих на синтез наночастиц. На основании проведенных комплексных исследований физико-химических свойств полученных наноматериалов показано, что к этим параметрам относятся контролируемость элементного состава и стехиометричности образцов, возможность получения монодисперсных наночастиц сферически-симметричной формы, а также регулирование размеров частиц в широком диапазоне от единиц до десятков нанометров. Изменение размера получаемых наночастиц происходило за счет состава буферного газа и его давления в испарительной камере. Для получения частиц с меньшим размером использовали газ с меньшим молекулярным весом, например, He вместо Ar , или уменьшали давление буферного газа в испарительной камере.

Следующим важным преимуществом, как нами показано, является возможность изменения зарядовых состояний переходных и редкоземельных ионов в составе многокомпонентных оксидов за счет использования окислительной или восстановительной атмосферы при испарении. В частности, добавление кислорода к основному буферному газу приводит к увеличению соотношения $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ в системе $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ в системах $\text{Eu:Al}_2\text{O}_3$, $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu:Gd}_2\text{O}_3$. Эта возможность при синтезе существенно расширяет область применения этих материалов, что перспективно и особенно важно для задач гетерогенного катализа.

В докладе также будет рассмотрено применение данных материалов в качестве модельных катализаторов дегидрирования предельных алканов и в качестве эффективных красных люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-19-00429.

Исследование влияния тиосемикарбазонов на процессы перекисного окисления липидов

Кошман В.Е., Селютина О.Ю., Поляков Н.Э.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Тиосемикарбазоны (ТСК) обладают широким спектром биологической активности, в том числе противораковой, и вызывают повышенный интерес ученых из различных областей науки. Их противораковую активность долгое время связывали со способностью ингибировать рибонуклеотид редуктазу. Однако недавние исследования указывают на значительную роль окислительного стресса в противоопухолевой активности ТСК. Этот аспект их биологической активности в настоящее время очень мало изучен и представляет большой интерес для медицинской химии. В данной работе на примере тиосемикарбазонов Dp44mT и DpC были изучены процессы перекисного окисления липидов с участием хелатных комплексов с ионами железа и меди. Взаимодействие хелатных комплексов с липидным бислоем и их роль в реакции перекисного окисления липидов исследовали на модельных системах методами импульсного ЯМР. Эксперименты проводились в модельных системах (мицеллы линолевой кислоты и бицеллы DHPC/DLPC). Были изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов Dp44mT и DpC с железом и медью в реакции перекисного окисления липидов и роль природного антиоксиданта аскорбиновой кислоты в данном процессе. Также было изучено взаимодействие комплексов Dp44mT с липидной мембраной. Обнаружено, что комплексообразование Dp44mT с железом практически полностью ингибирует реакцию перекисного окисления, в то время как комплексы с медью сохраняют окислительную активность. При этом в присутствии аскорбиновой кислоты активность комплексов Dp44mT с железом существенно увеличивается. Выявлено, что комплексообразование Dp44mT с ионами железа ингибирует образование OH – радикала в реакции Фентона. В присутствии аскорбиновой кислоты наблюдается образование OH-радикала. Повышение окислительной активности комплексов Dp44mT с ионами железа в присутствии аскорбиновой кислоты происходит за счет циклической окислительно - восстановительной реакции с комплексами Dp44mT.

Работа выполнена при поддержке поддержке РФФИ, грант №20-33-70019.

Квазистационарные распределения компонентов в системах с диффузией и химическими реакциями при наличии подвижных границ раздела

Кривелевич С.А.

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А.
Валиева, РАН, г. Ярославль

В современной кремниевой микро – и наноэлектронике широко используются многофазные тонкопленочные структуры. Тонкие пленки, образующие такие структуры, применяются с самыми разными целями. В частности, их используют в качестве конструктивных элементов микроэлектронных устройств, диффузионных барьеров в технологии создания таких устройств, а также источников легирующих примесей. В процессе создания таких структур изменяются состав и линейные размеры отдельных пленок. Это приводит к появлению подвижных межфазных границ раздела. Несмотря на многолетнее применение описанных структур, вопрос о распределении компонентов в них теоретически исследован недостаточно.

Для решения данной задачи в настоящей работе предложено использовать метод, основанный на векторном варианте теории Гинзбурга – Ландау. В случае применения этой теории на первом этапе анализа строится функционал свободной энергии Гиббса для рассматриваемой физической системы, зависящий от концентраций всех химических компонентов. Под компонентами понимаются как отдельные химические элементы, так и устойчивые химические соединения, входящие в систему. Тогда эволюция рассматриваемой структуры в рамках теории Гинзбурга – Ландау описывается системой вариационных уравнений. Можно показать, что существует последовательность линейных преобразований, превращающих исходную систему уравнений в последовательность уравнений, описывающих изменения концентраций отдельных компонентов во времени и пространстве. На следующем этапе осуществляется переход из инерциальной лабораторной системы отсчета в неинерциальные системы, начала отсчета, в которых находится на подвижных границах раздела. При небольших ускорениях, связанных с нелинейным движением границ раздела, задача становится квазистационарной и сводится к решению обыкновенных дифференциальных уравнений. В качестве граничных условий используют закон Генри, условия мгновенного достижения локального равновесия на границах раздела и условия непрерывности потоков.

Получаемые решения задачи, описанной выше, позволяют определить зависимости скоростей движения границ раздела от времени и температуры. Эти результаты, в свою очередь, позволяют перейти к расчету распределений основных компонентов и легирующих примесей.

Супрамолекулярные системы на основе пирролидиниевых ПАВ с уретановым фрагментом как агенты для биомедицинского применения

*Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Васильева Л.А., Белова Д.К., Бузмакова Е.В.,
Захарова Л.Я.*

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ
КазНЦ РАН, Казань

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко востребованы во многих областях промышленности и имеют высокое прикладное значение. Необходимость создания биосовместимых композиций, снижение действующих порогов агрегации, соответствие критериям «зеленой химии» стимулирует поиск новых амфифильных соединений с заданными функциональными свойствами.

Поэтому, в рамках данной работы синтезированы новые катионные ПАВ с пирролидиниевой головной группой и биоразлагаемым карбаматным фрагментом PRRC-n(Et) (Рис. 1).

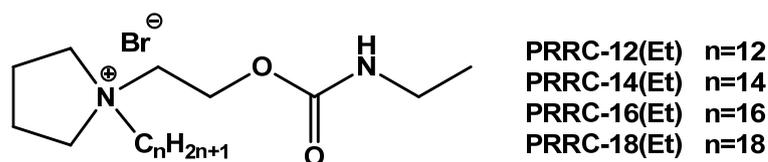


Рис. 1. Химическая структура гомологического ряда амфифилов PRRC-n(Et) (n = 12,14,16,18).

Широким комплексом методов оценена их агрегационная способность, антимикробная активность, гемолитическое действие и способность выступать в качестве наноконтейнеров для гидрофобных субстратов. Методами тензиометрии, кондуктометрии и флуоресцентной спектроскопии показано, что введение уретанового фрагмента с этильным заместителем позволяет снизить пороги агрегации систем примерно в 2 раза, по сравнению с метилпирролидиниевыми ПАВ. Для высших гомологов (n = 14,16,18) характерно формирование мицеллярных агрегатов, а для ПАВ с додецильным радикалом происходит переход «везикула-мицелла». Ряд PRRC-n(Et) обладает низкой гемолитической и высокой бактериостатической и бактерицидной активностью. Солюбилизационное действие ПАВ в отношении гидрофобного красителя Оранжевый OT и противогрибкового вещества амфотерицина Б также оказалось на высоком уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 19-73-30012.

Липосомальные композиции, модифицированные катионными ПАВ, для преодоления биологических барьеров

Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Волошина А.Д.,
Петров К.А., Захарова Л.Я.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ
КазНЦ РАН, Казань

Липосомальные системы доставки получили широкое распространение благодаря их биосовместимости, биоразлагаемости, низкой токсичности и способности инкапсулировать гидрофильные и липофильные субстраты. Кроме того, липосомы можно модифицировать различными агентами, что позволяет придавать им таргетные свойства и способность преодолевать биологические барьеры.

В рамках данной работы проведены систематические исследования по модификации липосом катионными ПАВ различной структуры (Рис. 1) и оценке их физико-химических характеристик. Получение смешанных систем проводилось при варьировании мольного соотношения компонентов ПАВ/липид.

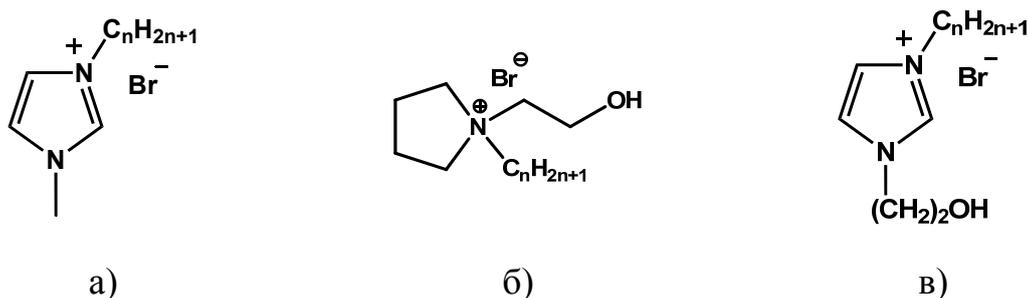


Рис. 1. Химическая структура ПАВ, используемых для модификации липосом: а) имидазолиевые ПАВ; б) пирролидиниевые ПАВ с гидроксипропиловым фрагментом; в) имидазолиевые ПАВ с гидроксипропиловым фрагментом.

Показано, что модификация липосом катионными ПАВ повышает их стабильность при хранении. Полученные формулировки использовались для загрузки лекарственных веществ различной природы (цисплатин, доксорубин, пралидоксима хлорид, кетопрофен, мелоксикам). Установлено, что данные липосомальные системы способны преодолевать гематоэнцефалический барьер, усиливать трансдермальную диффузию и придавать таргетность к митохондриям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 19-73-30012.

Лантанид-содержащие силсесквиоксаны: синтез, структура и свойства

Кулакова А.Н.^{1,2}, Биляченко А.Н.^{1,2}, Хрусталёв В.Н.¹, Шубина Е.С.²

1. Российский университет Дружбы Народов, Москва

2. ИНЭОС РАН, Москва

Полиядерные соединения на основе ионов лантаноидов привлекают большое внимание научных групп благодаря своим исключительным оптическим и магнитным свойствам. С одной стороны, фотофизические свойства таких соединений перспективны для разработки новых типов дисплеев, сенсоров, люминесцентных иммуноанализаторов и др. [1]. С другой стороны, проявление такими объектами свойств одномолекулярных магнитов (SMM), демонстрирующих замедленную релаксацию намагниченности при температурах, превышающих температуру жидкого азота, делает комплексы лантанидов чрезвычайно интересными в качестве единиц памяти для будущих приложений в спинтронике [2]. Удивительно, но количество работ, посвященных полиядерным силсесквиоксановым архитектурам, содержащих ионы Ln^{3+} остаётся очень ограниченным. В представляемой работе обсуждается синтез и исследование оптических и магнитных свойств новых четырехъядерных лантанид-содержащих силсесквиоксанов на основе ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , а также гетерометаллического комплекса $\text{Y}^{3+} / \text{Dy}^{3+}$.

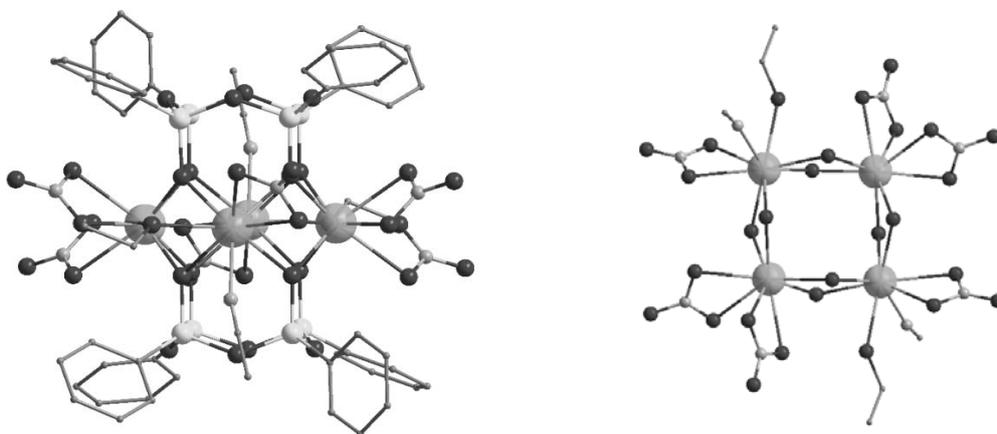


Рисунок 1. Молекулярная структура **1** (слева); фрагмент $(\text{EuO}_2)_4$ (справа). Цветовой код: голубой, Eu; желтый, Si; красный, O; синий, N, серый C.

Список литературы:

[1] Bünzli J.-C.G., Piguet C. // Chemical Society Reviews. 2005. № 34. С 1048 – 1077.

[2] Layfield R. A., Murugesu M., Lanthanides and actinides in molecular magnetism, Wiley - VCH, Weinheim, 2015.

Работа выполнена при поддержке программы PRC2287 Premium 2019–2021

Транспортные и электрохимические свойства мембран на основе полисурьмяной кислоты

Курапова О.Ю., Волкова А.В., Глумов О.В., Зарипов А.А., Пажельцев В.В.
Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург

Разработка новых мембранных материалов для возобновляемых источников тока является серьезной научной проблемой, связанной с устойчивым переходом к водородной энергетике, а также созданию автономных источников энергии. Одним из перспективных протонных проводников для низкотемпературных топливных элементов является полисурьмяная кислота (ПСК), $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где $n=3-6$. Таким образом, целью данной работы стало изучение фазовой и термической стабильности, электрических и транспортных свойств мембран на основе ПСК в интервале температур работы низкотемпературных топливных элементов – 60-300 °С.

Объемные мембраны изготавливали методом изостатического прессования с инертным связующим (фторопласт Ф-26) в соотношении 90:10 и 80:20 масс.% (выдержка 10 минут, давление 10 тонн/см²). Полученные мембраны имели диаметр 30 мм и толщину 5 мм. Мембраны комплексно исследовали следующими методами СТА, РФА, термо-РФА в интервале 30-300°С; СЭМ и EDX, микроскоп Hitachi S-3400N; гидростатическое взвешивание, метод ЭДС и импедансной спектроскопии в атмосфере азота и воздуха различной влажности.

Методами СТА, РФА и термо-РФА было показано, что добавление фторопласта незначительно снижает термостабильность ПСК, до 300 °С. Добавление фторопласта способствует сдвигу температуры дегидратации с 59 до 100 °С. С помощью СЭМ и EDX было показано, что связующее в мембране не полностью покрывает зерна ПСК и не нарушает контакт между ними, необходимого для транспорта протона через мембрану. Методом ЭДС были измерены коэффициенты диффузии и самодиффузии протона через мембрану, которые составили 6.04×10^{-5} и 1.46×10^{-6} см²/сек, соответственно. Число переноса, полученное для мембраны с 10 вес.% связующего составило 0.85. Данные о транспорте протона близко значениям, для движения протона в водном растворе. Методом импедансной спектроскопии показано, что мембраны на основе ПСК обладают значительной протонной проводимостью в присутствии влаги при комнатной температуре. В интервале 20-300 °С проводимость мембран на основе ПСК меняется нелинейно, что связано со ступенчатой десорбцией воды из структуры. Исследования СЭМ, EDX, термо-РФА проведены с использованием оборудования ресурсных центров «Геомодель», «Методы анализа состава вещества» и «РДМИ» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук №075-15-2021-370.

Механизмы изнашивания детонационных покрытий из сплава $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$ в условиях сухого возвратно-поступательного трения

Кучумова И.Д.^{1,2}, Батраев И.С.², Квашинин В.И.^{1,2}

1. НГТУ, г. Новосибирск

2. ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск,

Разработка новых методов повышения износостойкости рабочих поверхностей деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания и агрессивных сред, является одним из важных направлений в материаловедении. Формирование металлических покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления является сложной задачей, так как при напылении должны быть созданы условия для получения структуры металлического стекла, а именно быстрый нагрев частиц до температуры плавления и высокая скорость охлаждения за счет отвода температуры в объем материала основы.

Целью данной работы является определение износостойкости и исследование механизмов изнашивания детонационных покрытий из многокомпонентного сплава $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$ в условиях сухого возвратно-поступательного трения.

Эксперименты по детонационному напылению покрытий из порошка $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$ проводили на детонационном комплексе ССДС2000. При напылении использовалась ацетиленокислородная взрывчатая смесь (ВС) эквимолярного состава ($\text{O/C} \approx 1$). Формирование покрытий проводилось со степенью заполнения ствола детонационной установки взрывчатой смесью на 40-70 % от общего ее объема. При увеличении объема ВС наблюдается тенденция к снижению содержания кристаллической фазы, пористости и количества дефектов в покрытиях.

Испытания на сухое возвратно-поступательное трение покрытий из сплава $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{V}_{16}$ были проведены на универсальной машине трения UMT-2 (Bruker Nano GmbH, Германия) согласно ASTM G133-05 при комнатной температуре (298 К) с использованием схемы "шар-плоскость". В качестве контр-тела использовались шарики WC-6Co диаметром 6,35 мм. Полученные в широком диапазоне взрывчатой смеси детонационные покрытия демонстрируют высокую износостойкость в условиях сухого возвратно-поступательного трения при нормальной нагрузке 25 Н по сравнению с нержавеющей сталью. Основными механизмами изнашивания в процессе трения являются окислительное, усталостное и абразивное изнашивание. Наибольший вклад в разрушение покрытий вносят механизмы усталостного и абразивного изнашивания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект №С21-13.

Влияние соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси на структуру и свойства детонационных покрытий из порошка сплава $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$

Кучумова И.Д.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,2,3}, Батраев И.С.², Ульяницкий В.Ю.^{1,2}

1. НГТУ, г. Новосибирск
2. ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск,
3. ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск

Разработка и формирование функциональных покрытий является одним из основных направлений в современном материаловедении. Защитные покрытия позволяют повысить срок эксплуатации изделий без значительного увеличения их стоимости. В данном отношении особый интерес представляют газотермические покрытия с аморфной структурой из многокомпонентных сплавов на основе железа, имеющие относительно низкую стоимость. Как показывают литературные данные, детонационное напыление позволяет получать более качественные покрытия с аморфной структурой по сравнению с другими методами газотермического напыления.

Данная работа направлена на получение качественных покрытий с аморфной структурой из порошка сплава $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{V}_{19}$ с высокой стеклообразующей способностью методом детонационного напыления. Напыление покрытий проводилось на детонационном комплексе ССДС2000. Варьируемым параметром являлось молярное соотношение компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$) от 1,07 до 2,0. Объем взрывчатой смеси был постоянным и составлял 55 % относительно объема ствола детонационной установки. При увеличении молярного соотношения $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ от 1,07 до 2,0 в продуктах детонации увеличивается содержание атомарного кислорода.

Изучение фазового состава покрытий показало, что покрытие, полученное при молярном соотношении $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 1,07$, имеет наименьшее содержание кристаллической фазы, низкую пористость ($< 1\%$) и высокую адгезию (более 150 МПа). При увеличении молярного соотношения $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ наблюдается тенденция к увеличению содержания кристаллической фазы, пористости и количества дефектов в покрытиях.

На основании вышеизложенного, детонационные покрытия, полученные при объеме взрывчатой смеси 55% и молярном соотношении $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 1,07$, могут быть рекомендованы для практического применения в качестве защитных покрытий рабочих поверхностей деталей, работающих в условиях агрессивных сред и воздействия абразивных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90069.

Природа спектрального сдвига полосы Soret эритроцитарного оксигемоглобина при добавлении органических молекул к растворам эритроцитов

Лаврик Н.Л.

ИХКГ СО РАН, Новосибирск.

В последнее время было установлено, что у пациентов, инфицированных SARS-CoV2, наблюдались повышенные уровни гликолиза и фрагментации мембранных белков эритроцитов. Это означает, что инфекция SARS-CoV2 может влиять не только на метаболизм и протеом эритроцитов, но и на его мембранный липидом, изменяя гомеостаз эритроцита. В связи с этим и более общим вопросом о влиянии взаимодействия эритроцитов с вирусами на функции эритроцитов представляет интерес изучение влияния взаимодействия эритроцит - вирус на состояние молекул эритроцитарного оксигемоглобина HbO₂, который приблизительно на 50% заполняет объём эритроцита и который выполняют важнейшую функцию в живом организме – контроль и регуляцию концентрации кислорода.

Одним из возможных методов диагностики состояния эритроцитарного HbO₂ является метод абсорбции, позволяющий получать непосредственную информацию о химической структуре молекул гемоглобина. В частности информацию об изменении структурного (электронного) состояния молекул HbO₂ можно получить из наблюдения спектров электронного поглощения (полоса Soret, $\lambda_{\text{погл}} \sim 415\text{-}420$ нм и полосы поглощения на $\lambda \sim 455$ нм и 475 нм). Информация об изменении параметров полосы Soret в зависимости от добавления органических молекул (ОМ) к растворам эритроцитов практически отсутствует. Имеются лишь отдельные сообщения. Во всех сообщениях отмечается наличие спектрального сдвига полосы Soret. Эти факты являются достаточно не тривиальными: не тривиальность заключается в том, что добавление ОМ, концентрация которых составляла $10^{-7}\text{-}10^{-5}$ М, оказывает влияние на структуру молекул оксигемоглобина, концентрация которых была значительно выше (10^{-2} М). Интерпретация наблюдаемого эффекта отсутствует.

В настоящем сообщении (миниобзор) обсуждаются результаты имеющихся работ по влиянию добавления органических молекул к растворам эритроцитов на полосу Soret и приводятся возможные гипотезы, которые позволяют непротиворечиво объяснить имеющиеся данные по спектральному сдвигу полосы Soret. Можно полагать, что рассмотрение и понимание механизма влияния взаимодействия эритроцитов с ОМ отчасти будет способствовать пониманию механизма взаимодействия эритроцитов с другими субстанциями.

Магнитно-изотопные эффекты в микробиологии

Летута У.Г.

Оренбургский государственный университет, Оренбург

Основные характеристики атомных ядер, являющиеся источником многих биологических и физико-химических эффектов, – это масса и ядерный магнитный момент. Фракционирование изотопов или масс-зависимые изотопные эффекты изучаются давно. Эффекты же изотопов, обусловленные наличием ядерного магнитного момента и спина, были впервые обнаружены в ферментативном синтезе АТФ в начале 21 века для магнитного изотопа магния ^{25}Mg , а позже – и в синтезе ДНК [1]. Эти открытия заложили основу для появления нового научного направления – магнитной изотопии и спиновой биохимии. Однако оставалось загадкой, будет ли магнитно-изотопное влияние отражаться на одно- и многоклеточных организмах в процессе роста, и способны ли они различать тип изотопа – магнитный или немагнитный. В данной работе проведён поиск экспериментальных доказательств магнитно-изотопного влияния на живые организмы на примере бактерий *E. coli*.

Обнаружено, что бактерии *E. coli* обладают удивительным свойством – магнитной чувствительностью, для которой не требуется наличие специальных органелл или внутриклеточных включений наподобие магнетита. Добавление магнитного изотопа магния ^{25}Mg в питательную среду приводит к внутриклеточному обогащению бактерий, стимулирует их рост и повышает жизнеспособность. Основные физиологические свойства бактерий, такие как устойчивость к антибиотикам и образование биопленок, также изменяются в зависимости от типа изотопа магния – магнитного или немагнитного в среде роста. Изменяется внутриклеточная концентрация АТФ при магнитно-изотопном обогащении бактерий. При этом эффективность магнитных изотопов магния или цинка зависит от внешнего постоянного магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации, СП-225.2019.4.

1. Buchachenko A. Magneto-Biology and Medicine. New York: Nova Science Publishers, 2014.

Метод «подстраиваемого под соединение» потенциала внедрения для ксенотима YPO_4 с примесными ионами U^{+3} , U^{+4} : модель минимального кластера с обрывом ковалентных связей

Ломачук Ю.В., Мальцев Д. М., В. М. Шахова, Мосягин Н.С., Титов А.В.
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

Природный ортофосфат иттрия (минерал ксенотим, YPO_4) отличается высокой химической и радиационной стойкостью и рассматривается в ряду других ортофосфатов в качестве природных аналогов матриц для иммобилизации актинидов. Благодаря высокой симметрии кристаллической структуры этого соединения, квантово-химические расчеты его свойств, а также свойств примесных ионов урана и тория требуют меньше вычислительных ресурсов, а также дают более достоверные результаты, которые могут быть проанализированы теоретически, по сравнению с другими ортофосфатами.

Для определения свойств примесных ионов в ксенотиме с использованием потенциалов остова специального вида [1, 2, 3] была построена кластерная модель ксенотима [4] (далее “большой” кластер). Размер этой кластерной модели (порядка 30 атомов в основной области кластера и около 300 электронов, явно включенных в расчет) все же не позволяет использовать прецизионные методы расчета электронной структуры, такие как связанные кластеры, применимость которых ограничена системами с менее чем 100 электронами в настоящее время.

В данной работе построены минимальные кластеры ксенотима YPO_4 и ксенотима с примесными ионами U^{+3} и U^{+4} . Расчет электронной структуры этих кластеров проведен методом DFT.

Для построенных кластеров выполнен анализ частот локализованных собственных колебаний системы и проведено сравнение с экспериментальными данными. Для оценки ошибки, вносимой используемыми нами приближениями, проведено сравнение энергий одноэлектронных возбуждений, связанных с изменением спинового состояния примесного иона, с результатами расчетов большого кластера.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-13-00225).

[1] Titov A.V., Mosyagin N.S. // *Int. J. Quantum Chem.* 1999. V. 71. N. 5. P. 359–401.

[2] Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Skripnikov L.V., Titov A.V. // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. N. 4. P. 301-315.

[3] Maltsev D.A., Lomachuk Yu.V., Shakhova V.M. *et al.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 205105

[4] Lomachuk Yu.V., Maltsev D.A., Mosyagin N.S. *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. N. 32. P. 17922–17931.

Облучение и адсорбционная способность поверхности: исследование методом фликкер-шумовой спектроскопии

Маковийчук М.И.

ЯФ ФТИАН им.К.А.Валиева РАН, Ярославль

Хемосорбция оказывает глубокое воздействие на систему энергетических уровней поверхностных состояний. Случайный характер захвата и освобождения носителей заряда (НЗ) приводит к флуктуациям их концентрации и/или подвижности и, как следствие, к флуктуациям электропроводности. Изменение системы энергетических уровней приводит к изменению среднего времени заряженного и нейтрального состояния поверхностных центров, влияя, таким образом, на динамику захвата и освобождения НЗ и, как следствие, на величину шума полупроводника. В эксперименте это выражается в изменении спектральных характеристик НЧ шума при изменении состава газовой фазы.

Предлагаемый метод адсорбционно-десорбционной фликкер-шумовой спектроскопии (АДФШС) использует процессы адсорбции и десорбции адсорбированных частиц с поверхности полупроводника для проведения полного электрофизического анализа связи «адсорбат-адсорбент». При этом можно получить также информацию о составе поверхности.

АДФШС – высокочувствительный метод исследования поверхностных явлений в газочувствительных полупроводниковых структурах. Зависимость шумовых характеристик от состава газовой фазы может быть использована для существенного повышения чувствительности и селективности детектирования газов и паров.

Проведен комплексный анализ влияния ионного облучения на поверхностные физико-химические свойства кремния с целью разработки физико-химических основ полупроводниковых газовых сенсоров нового поколения, отличающихся уникальной селективной чувствительностью при идентификации состава окружающей газовой среды

Установлено, что при облучении кремния ионами аргона при вполне конкретных режимах процесса ($^{40}\text{Ar}^+/\text{Si}$: $E = 40\text{кэВ}$, $\Phi = 5 \times 10^{14}\text{см}^{-2}$) наблюдается резкий максимум дозовой зависимости параметра фликкер-шума β_s , что объясняется экстремально высокой концентрацией активных оборванных связей в приповерхностной области Si, расположенных на границе раздела нанокристаллов с аморфной матрицей, а тем самым и рост адсорбционной активности (способности) поверхности Si.

Сенсоры одиночных молекул на основе олигомеров с термоактивируемой бистабильностью

*Маркина А.А., Валов А.Ф., Петровский В.С., Фролкина М.А., Муратов А.Д.,
Аветисов В.А.*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Наносистемы, способные к обратимым переходам между двумя состояниями в ответ на приложенный внешний стимул, привлекают все больше внимания, в свете трендов к миниатюризации триггерных и переключающих элементов. Эти элементы являются ключевыми единицами многих функциональных наноустройств (например, молекулярных нано-переключателей, сверхчувствительных сенсоров или электрических и оптоэлектрических устройств). Желание создать устройства переключения нанометрового масштаба стимулировало активный поиск микро- и наномолекулярных систем с двумя состояниями, допускающих резкие конформационные переходы в ответ на внешний стимул. Благодаря этим характеристикам короткие олигомеры являются многообещающей платформой для создания наноустройств и молекулярных машин.

В частности, мы показали, что олигомеры термочувствительных полимеров, сами по себе размером всего несколько нанометров, могут служить в качестве сенсоров одиночных молекул. Используя компьютерное моделирование, мы демонстрируем, что эти олигомеры обладают конформационной бистабильностью и реагируют на силовые нагрузки как нелинейные механические системы. Установлены бифуркационный эффект, эффект гистерезиса, спонтанные вибрации, а также стохастический резонанс этих бистабильных олигомеров

[1] A. Markina, et al. "Detection of single molecules using stochastic resonance of the bistable oligomers", to be submitted to *Nanomaterials* (2020).

[2] A. Markina, et al. "Oligomeric "catastrophe machines" with thermally activated bistability and stochastic resonance", *Journal of Physical Chemistry Letters* (2019).

Применение конической ударной трубы для исследования осколочного действия при разрыве сосуда высокого давления

*Медведев С.П., Андержанов Э.К., Иванцов А.Н., Ковалева К.И., Тереза А.М.,
Хомик С.В.*

ФИЦ ХФ РАН, Москва

Важным элементом промышленных энергетических и двигательных установок являются емкости под давлением, такие как баллоны со сжатым газом, трубопроводы и резервуары, а также камеры сгорания. Разрыв оболочки сосуда высокого давления (СВД) в результате нерасчетного режима производственного процесса или при внешнем механическом воздействии несет потенциальную угрозу для персонала и оборудования. При этом основное поражающее действие связывают с ударными волнами (фугасное действие) и с образующимися высокоскоростными фрагментами оболочки (осколочное действие). Актуальной задачей является разработка экспериментальных методик, воспроизводящих аварийную ситуацию в контролируемых лабораторных условиях.

В работе предложена и апробирована методика исследования осколочного действия при разрыве емкости под давлением с использованием конической ударной трубы КУТ-38 длиной 1 м с углом раствора 38° . С помощью высокоскоростной киносъемки определена скорость движения фрагментов, образующихся при разрыве мембраны, отделяющей коническую камеру высокого давления от ее продолжения – конической камеры низкого давления. Выявлена взаимосвязь интенсивности формирующихся ударных волн с параметрами образующихся фрагментов. Показано, что при разрыве оболочки СВД без осколков ударно-волновое действие более интенсивно, тогда как в противном случае часть энергии сжатого газа расходуется на ускорение фрагментов. Проведено сравнение результатов измерений с данными, полученными по другим методикам, а также путем численного моделирования.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 19-19-00554)

Эффект со-легирования ионами Gd^{3+} и Lu^{3+} люминесцентных микрочастиц $NaYF_4: Eu^{3+}$ и $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}/Er^{3+}$

Мерещенко А.С., Видякина А.А., Васильева М.С., Колесников И.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Методом гидротермального автоклавного синтеза впервые синтезированы микрокристаллические частицы $\beta-NaYF_4: Eu^{3+}$ и $\beta-NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$, со-легированные ионами Gd^{3+} и Lu^{3+} . Данные соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип $\beta-NaYF_4$. По данным РФА сделан вывод, что перечисленные ионы лантаноидов способны изоморфно замещать ион иттрия в кристаллической решетке. Образующиеся частицы имеют форму гексоганальных призм диаметром от 40 до 1200 нм в зависимости от состава. Выявлено, что добавки ионов европия и гадолиния приводят к уменьшению, в то время как добавки ионов лютеция – к увеличению размера частиц.

Материалы состава $\beta-NaYF_4: Eu^{3+}, Gd^{3+}/Lu^{3+}$ проявляют стоксовую люминесценцию. При возбуждении ультрафиолетовым светом длиной волны 393 нм в спектре люминесценции наблюдаются характеристичные узкие полосы иона европия; полосы люминесценции имеют максимумы 591, 615, 650 и 695 нм. Выявлено, что оптимальная концентрация ионов европия составляет 30% в матрице $NaYF_4$. Добавка небольшого количества ионов гадолиния или лютеция приводит к увеличению интенсивности люминесценции до 2.5 раз.

Соединения $\beta-NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}, Gd^{3+}/Lu^{3+}$ проявляют антистоксовую люминесценцию. При возбуждении инфракрасным светом длиной волны 980 нм в спектре люминесценции соединений состава $\beta-NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}, Gd^{3+}/Lu^{3+}$ наблюдаются характеристичные узкие полосы иона эрбия (522, 529, 541, 548, 655 и 661 нм), а соединениях состава $\beta-NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Gd^{3+}$ - полосы тулия (452, 477, 648, 656 и 697 нм). Оптимальная концентрация ионов иттербия, европия и тулия составляет 20, 1 и 1 ат.%, соответственно. Выявлено, что добавка небольшого количества ионов гадолиния или лютеция приводит к увеличению интенсивности антистоксовой люминесценции в несколько раз.

Благодарности:

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и ««Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проект № 20-33-70025 «Стабильность».

Экспериментальное исследование горения ацетона

Михалкин В.Н.^{1,2}

1. АГПС МЧС РФ, Москва

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

В связи с возможными аварийными разливами горючих жидкостей и их воспламенения важными параметрами являются массовая скорость выгорания жидкости и влияние различных факторов на процесс горения. Фактически массовая скорость выгорания жидкости определяет интенсивность её сгорания в условиях пожара. Как показано в работе [1] скорость выгорания горючей жидкости имеет сложную зависимость от диаметра площади поверхности разлива, при некоторой величине площади разлива достигается минимум массовой скорости выгорания, а затем при увеличении площади поверхности она выходит на постоянное значение. При воздействии потоком воздуха на поверхность горячей жидкости массовая скорость выгорания может существенно изменяться в зависимости от скорости воздушного потока [2].

Сущность метода определения скорости выгорания заключается в зажигании образца жидкости в реакционном сосуде, фиксировании потери массы образца за определенный промежуток времени и математической обработке экспериментальных данных.

В отличие от известных методов определения скорости выгорания жидкости, для регистрации изменения массы образца использовались электронные весы и секундомер, изменения показаний которых фиксировались видеосъёмкой. Изменения массы регистрировалось с точностью 0,1 г, время на секундомере с точностью до 0,01 с. За время проведения измерений изменение уровня жидкости составляло менее 0,5 мм.

Обработка видеорегиограмм позволяет построить график изменения веса образца от времени горения и вычислить массовую скорость выгорания жидкости.

Практически лабораторная методика апробирована на примере исследования горения ацетона преимущественно в цилиндрических стеклянных сосудах. Исследовали влияние различных засыпок в сосуды с ацетоном на скорость выгорания.

В результате экспериментов получена зависимость изменение скорости выгорания ацетона от диаметра площади поверхности горячей жидкости.

Минимум удельной скорости выгорания ацетона составляет $U_m = 0,011$ кг/(м²с).

Горение ацетона на подложке из силикагеля и стеклокерамики приводит к изменению зависимости скорости выгорания от диаметра сосуда.

Литература:

1. Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва. – М.: Пожнаука. - 2007. – 266с.
2. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. М.: Химия. - 1977. – 320 с.

К моделированию спектральных характеристик флуоресценции молекул при вторичной фотореакции

Морозов В.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

В [1,2] рассмотрено моделирование характерных черт динамики вторичной бимолекулярной фотореакции на основе использования решений уравнения Шредингера для системы из квантованного поля излучения и двух динамически связанных различных двухуровневых частиц, которые рассматривались как простейшие модели молекулы реагента и молекулы продукта реакции. В [2] получено описание селективной динамики заселения основного состояния каждой из молекул этого реакционного комплекса при спонтанной флуоресценции первоначально возбужденной молекулы реагента. Это описание, позволяющее подойти к количественной оценке эффективности реакции, в настоящем сообщении дополнено описанием особенностей спектральных характеристик рассматриваемой флуоресценции. Показано, что спектр интенсивности флуоресценции этой пары молекул состоит из 4-х линий, две из которых относятся к расщепленной линии собственной флуоресценции изолированной молекулы реагента, а две другие – расщепленной линии флуоресценции изолированной молекулы продукта. Форма, положение, значения максимумов и ширины контуров этих линий определяются значениями частоты линий спектра собственной флуоресценции невзаимодействующих молекул, скоростью распадов их возбужденных состояний, обратимых переходов между этими состояниями и множителями, определяющими индикатрису интенсивности флуоресценции. Контур той из линий спектра флуоресценции молекулы реагента, которая меньше (больше) смещена относительно положения линии собственной флуоресценции этой молекулы, перекрывается с контуром той линии спектра молекулы продукта, которая больше (меньше) смещена относительно положения линии спектра ее собственной флуоресценции. Интегральные значения соответствующих контуров в общем случае различны. На основе анализа вида перекрываний этих контуров обсуждаются вопросы влияния детектирования типа “*который путь*”, осуществляющегося под действием макроскопического окружения молекул, на характер излучения фотона флуоресценции при этой реакции и степени перепутанности состояний молекулы реагента и молекулы продукта как детализации природы ее элементарного акта.

- [1]. Морозов В.А. // Современная химическая физика. XXXII Симпозиум. Туапсе 19-28 сентября 2020 г. Сборник тезисов, стр. 147.
[2]. Морозов В.А. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. №8. С. 1-11.

Ультразвуковая визуализация процессов разрушения полимерных материалов с тонкой волокнистой микроструктурой.

Мороков Е.С.¹, Тюбаева П.М.^{1,2}, Зыкова А.К.^{1,2}

1. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
2. Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва

Полимерные нетканые материалы являются многообещающими объектами в тканевой инженерии и регенеративной медицине, где полимерные матрицы имитируют внеклеточный матрикс ткани. Создание и исследование искусственных каркасов с контролируемой микроструктурой и свойствами являются основной задачей в тканевой инженерии. Однако важно не только описывать объект в исходном состоянии, но и оценить возможные изменения материала в живом организме. Один из возможных факторов – это механическое воздействие. В работе представлен подход для изучения механического поведения нетканых матриксов при растяжении.

Результаты были получены на каркасах из поли (3-гидроксibuтирата) (ПГБ) с различной морфологией, что обуславливало существенные различия в физико-механических свойствах полученных материалов. Изготовленные каркасы из ПГБ с различной пористостью и геометрией волокнистого слоя имеют предел прочности на разрыв от 0,1 МПа до 1,3 МПа и относительное удлинение при разрыве от 3 до 9%. Для визуализации эволюции микроструктуры во время нагружения были применены два метода. Наблюдение с верхней поверхности проводилось с помощью оптической микроскопии. Пошаговая эволюция и трансформация микроструктуры в объеме была визуализирована с помощью высокочастотной акустической микроскопии. Ультразвуковая визуализация проводилась при контролируемом пошаговом увеличении деформации нагружаемого образца, при этом нагрузка с образца не снималась. Такой подход позволяет визуализировать процессы зарождения и развития микроструктурных нарушений в объеме образцов в динамике.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-00028 и гранта РФФИ 20-33-70095.

Учет квантовоэлектродинамических эффектов в модели обобщенных релятивистских псевдопотенциалов.

Мосягин Н.С.¹, Тупицын И.И.², Ерохин В.А.³, Титов А.В.¹, Зайцевский А.В.^{1,4}

1. НИЦ КИ - ПИЯФ, Гатчина
2. СПбГУ, Санкт-Петербург
3. СПбПУ, Санкт-Петербург
4. МГУ, Москва

Известно, что для физико-химических свойств наиболее тяжелых элементов таблицы Менделеева (и особенно трансактинидов) значимы квантовоэлектродинамические (КЭД) эффекты. В первом порядке теории возмущений они описываются диаграммами собственной энергии и поляризации вакуума. В серии работ различными авторами были вычислены вклады КЭД эффектов в значения потенциалов ионизации $7s$ -электрона в Cn ($Z=112$) и атомах соседних элементов. Эти вклады превысили так называемую химическую точность, которая составляет порядка $1\text{ ккал/моль} \approx 350\text{ см}^{-1}$. Однако использованные в этих работах методы чрезвычайно сложны в компьютерной реализации и мало подходят даже для расчетов простейших двухатомных молекул. С другой стороны, метод релятивистского псевдопотенциала (РПП) хорошо зарекомендовал себя в многочисленных расчетах молекул, кластеров, кристаллов и т.п., потому что он позволяет кардинальным образом сократить вычислительные затраты в расчетах электронной структуры и свойств соединений тяжелых элементов при сохранении требуемого уровня точности. В представленной работе строятся высокоточные обобщенные варианты РПП (ОРПП) для большого числа (51 для Rg) явно включенных в расчет электронов, которые, кроме стандартных релятивистских эффектов, описываемых гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта (ДКБ), и распределения заряда внутри ядра согласно модели Ферми (в отличие от стандартного точечного ядра, используемого в большинстве молекулярных полноэлектронных расчетов), учитывают и КЭД эффекты.

Таблица 1. Энергия (T), соответствующая $6d3/246d5/257s1/22 \rightarrow 6d3/246d5/267s1/21$ возбуждению в атоме Rg (рентгений, $Z=111$), посчитанная методом Хартри-Фока в численном базисном наборе с использованием различных гамильтонианов.

Метод	T (в см^{-1})	T/T_{ref}
ДКБ+КЭД	21196	100.00%
ОРПП	21168	99.87%
ДКБ	21739	102.56%

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

Температурозависимое огрублённое моделирование термочувствительных стереорегулярных полимеров

Муратов А.Д.

ОСВ, ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данном докладе представлена огрублённая модель распространённого термочувствительного полимера, поли-N-изопропилакриламида, совместимая с силовым полем Martini. Модель разработана с учетом стереорегулярности и топологии полимера, что учитывается в огрублённых внутримолекулярных потенциалах, описывающих полимер.

Изучается влияние изменения полярности огрублённых частиц, составляющих полимер, на его способность претерпевать температурно-зависимый переход клубок-глобула. Предполагается, что температурный переход обусловлен изменением растворимости полимера в воде. В нашей модели это учитывается при помощи изменения межмолекулярных потенциалов взаимодействия полимера с растворителем.

Сочетание этих двух факторов позволяет удовлетворительно описать поведение поли-N-изопропилакриламида при температурах ниже и выше НКТР (См. рис. 1). Наш подход позволяет исследовать поведение термочувствительных полимеров в системах, крупномасштабных как по времени, так и по размеру. Его применение не ограничено вышеозначенным полимером, но может использоваться при моделировании практически любого термочувствительного соединения.

Данная работа была выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН #FFZE-2019-0016

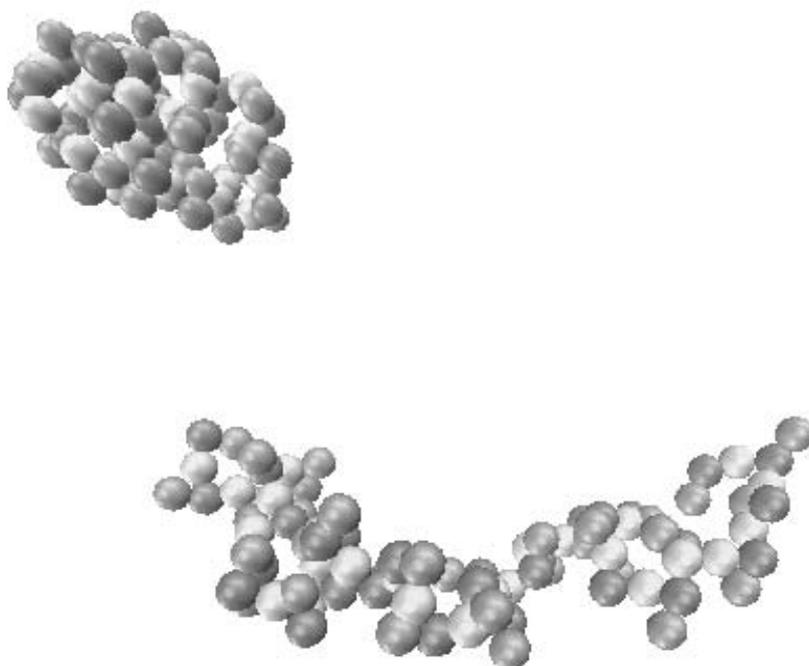


Рис. 1. Примеры конформации поли-N-изопропилакриламида при 330К (вверху) и при 280К (внизу).

Кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов кальция и магния сульфокатионитом на основе поливинилхлорида

Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж, Жураев М.М.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Для описания скорости химической реакции в процессе сорбции часто используются кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Данные приведённые в таблицы 1 свидетельствуют о том, что процесс адсорбции предпочтительно протекает по закономерностям кинетической модели псевдо- второго порядка с параметрами корреляции соответственно Ca^{2+} ($R^2=0,985-0,996$) и Mg^{2+} ($R^2=0,991-0,998$), которые имеют значения выше чем для модели псевдо-первого порядка.

Таблица 1. Кинетические параметры процесса сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} сульфокатионитом на основе ПВХ

Псевдо- второй порядок						Псевдо- первый порядок		
C_0 мг·л ⁻¹	q_{ex} мг·л ⁻¹	q_{cal} мг·л ⁻¹	R^2	k_2 г·мг ⁻¹ · мин ⁻¹	h г·мг ⁻¹ · мин ⁻¹	q_{cal} мг·л ⁻¹	R^2	k_1 мг·л ⁻¹
Ca^{2+}								
1000	36,34	43,47	0,996	0,0009	0,8904	36,1	0,986	0,0066
2000	44,44	52,63	0,995	0,0003	0,8500	44,0	0,853	0,0066
3000	46,36	50,00	0,986	0,0002	0,5083	46,2	0,817	0,0040
4000	52,02	55,55	0,985	0,0002	0,3252	52,4	0,903	0,0034
Mg^{2+}								
600	14,41	15,38	0,998	0,0016	0,3713	14,4	0,852	0,0061
1200	19,20	20,83	0,996	0,0008	0,3664	19,2	0,914	0,0065
1800	27,64	32,25	0,996	0,0002	0,2256	27,6	0,919	0,0071
2400	28,82	31,25	0,991	0,0005	0,5005	28,8	0,979	0,0058

Таблица 2. Изменение значения термодинамических функций в процессе сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} сульфокатионитом на основе ПВХ

Ионы металлов	ΔH^0 кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G^0$ (кДж·моль ⁻¹)		
			293 К	303 К	313 К
Ca^{2+}	8.44	52.72	6.99	7.52	8.05
Mg^{2+}	3.01	37.84	8.06	8.44	8.82

Положительное значение ΔH^0 свидетельствует о эндотермическом характере процесс адсорбции обычно наблюдаемым при ионном обмене, а энтропии системы свидетельствует о протекании реакции ионного обмена между ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} раствора и ионом Na^+ на сорбенте.

Синтез наночастиц $ZrO_2:Eu^{3+}$ методом лазерного испарения и исследование их физико-химических свойств в зависимости от концентрации европия

Нашивочников А.А., Костюков А.И., Снытников В.Н.
ИК СО РАН, г. Новосибирск

Материалы на основе тетрагональной фазы (t-фаза) диоксида циркония (ZrO_2) высоко востребованы в качестве керамики и в катализе. Однако при комнатной температуре и вплоть до 1170 °С устойчивой является моноклинная фаза ZrO_2 . Тем не менее, стабилизация t-фазы при комнатной температуре возможна путем введения в структуру ZrO_2 катионов меньшей валентности или уменьшения размера зерен. В данной работе методом испарения излучением непрерывного CO_2 -лазера получена серия нанопорошков ZrO_2 , допированного европием ($ZrO_2:Eu^{3+}$), с концентрацией европия от 0.04 до 6.85 масс.% и высоким содержанием t-фазы (от 88 до 98% соответственно). Размер получаемых наночастиц определяется типом буферного газа в испарительной камере и его давлением, благодаря чему возможно получение частиц необходимого размера в диапазоне от пары нм до нескольких десятков нм с узким распределением по размеру. Синтез всей серии нанопорошков производился в аргоне при давлении 0.1 атм., в результате чего, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, размер наночастиц составил 10 ± 4 нм. Форма наночастиц близка к сферической.

Методом рентгенофазового анализа показано, что увеличение содержания Eu^{3+} приводит к повышению доли t-фазы вплоть до 98% для образца с концентрацией Eu^{3+} 6.85 масс.%. Температура фазовых переходов определена при помощи термогравиметрического анализа. Установлено, что удельная площадь поверхности образцов, исследованная методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, остается практически постоянной во всей серии и составляет в среднем $92 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изучены люминесцентные свойства полученных наночастиц. Показано, что интенсивная красная люминесценция образцов обусловлена, главным образом, полосами с максимумами при 591 и 606 нм, относящихся к $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходам в ионе Eu^{3+} соответственно. Установлено, что при увеличении содержания европия изменяется как интенсивность люминесценции, так и форма спектра фотолюминесценции для $ZrO_2:Eu^{3+}$, что вызвано стабилизацией t-фазы ZrO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60027.

Моделирование структуры и спектров обратимо переключаемых флуоресцентных белков

Немухин А.В.^{1,2}, Домрачева Т.М.¹, Поляков И.В.^{1,2}, Григоренко Б.Л.^{1,2}

1. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

2. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва

Обратимо переключаемые флуоресцентные белки активно используются в качестве маркеров в живых системах, а также в оптической микроскопии сверхвысокого разрешения. Переключение между активным состоянием ON и темным состоянием OFF обычно достигается фотовозбуждением и сопровождается изменениями конформации или химического состава хромофора. В работе методами квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ), квантовой химии и молекулярной динамики с потенциалами КМ/ММ рассчитаны структуры и электронные спектры поглощения для обратимо переключаемых белков семейства зеленого флуоресцентного белка rsEGFP2 и Dreiklang. Хромофоры обоих белков при созревании происходят из трипептидов Ala-Tyr-Gly (rsEGFP2) и Gly-Tyr-Gly (Dreiklang). В первом случае ON-OFF переключение сопровождается изомеризацией хромофора, т.е. связано с переходами между транс- и цис-конформациями. Во втором случае при возбуждении состояния ON происходит химическая реакция гидратации хромофора. Модельные молекулярные системы строятся по мотивам структур, определенных методами кристаллографии. Равновесные геометрические параметры для набора белковых структур определяются методами КМ/ММ с использованием вариантов теории функционала электронной плотности в квантовой части и общепринятых силовых полей в молекулярно-механической части. Энергии вертикальных переходов между электронными состояниями рассчитываются различными вариантами, включая приближения TD DFT, CASSCF, XMCQDPT2. Результаты моделирования позволяют интерпретировать экспериментальные данные и предложить пути для рационального дизайна новых вариантов флуоресцентных белков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-13-01051).

Механизм конверсии метана в условиях матричного горения

Зимин Я.С.^{1,2}, Никитин А.В.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Матричная конверсия метана в синтез-газ – это гомогенный окислительный процесс, в условиях которого конверсия реагентов протекает на поверхности пористого для газа и достаточно термостойкого материала. Такими материалами могут служить перфорированная керамика, различные тугоплавкие пенометаллы, подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина) и другие подобные материалы [1]. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы температура продуктов конверсии снижается примерно до 1400-1600К, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 900-1200К, и примерно до такой же температуры нагревается свежая газовая смесь, поступающая во фронт пламени.

Исследования показали, что процессы внутри матричного блока можно разделить на две зоны – окислительную и пост-пламенную. В окислительной зоне определяющими процессами являются процессы окисления метана и промежуточных продуктов. Окончание окислительной зоны определяется временем полной конверсии кислорода. В пост-пламенной зоне определяющими процессами являются процессы пиролиза образовавшихся углеводородов и метана, а также их паровая и углекислотные конверсии.

В данной работе кинетическим моделированием парциального окисления в условиях матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей продемонстрировано, что основной маршрут расходования метана в пост-пламенной зоне проходит через его последовательный пиролиз до ацетилена, затем уже ацетилен реагирует с водой, что приводит к увеличению выхода целевых продуктов матричной конверсии – водорода и монооксида углерода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00291) в ИПХФ РАН

Литература.

1. A.V. Nikitin, A.V. Ozersky, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal Volume 377, 1 December 2019, 120883. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162

Влияние фазового состава на люминесцентные свойства в твердых растворах терефталатов европия и лютетия.

Мерещенко А.С., Носов В.Г., Васильева М.С., Колесников И.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Твердые растворы смешанных терефталатов состава $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3 \cdot yH_2O$ ($x = 0-1$; $y = 0, 4$; $1,4-BDC = n-C_6H_4(COO)_2$) были синтезированы путем смешения водных растворов терефталата натрия и хлоридов лютетия и европия. Энергодисперсионный анализ показал, что отношение ионов европия и лютетия в твердой и жидкой фазе совпадают. По данным рентгенофазового анализа и термогравиметрического анализа установлено, что в зависимости от содержания европия смешанные терефталаты могут кристаллизоваться в двух фазах. При низком содержании европия (1 ат. %) твердые растворы кристаллизуются в виде безводных терефталатов $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3$, при содержании европия более 8 ат.% происходит образование кристаллогидрата $(Eu_xLu_{1-x})_2(1,4-BDC)_3 \cdot 4H_2O$, а в диапазоне 2-8 ат. % европия образуется смесь приведенных выше фаз.

Смешанные терефталаты европия-лютеция проявляют стоксовую люминесценцию при возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 280 нм в полосу поглощения терефталат-иона. В спектре люминесценции наблюдаются характерные узкие полосы иона Eu^{3+} с максимумами при 586, 607, 669 и 700 нм (для безводного терефталата) или 591, 614, 652 и 696 нм (для кристаллогидрата). Измерены времена жизни возбужденного состояния европия в зависимости от фазового состава. Выявлено, что для структуры для безводного терефталата время жизни люминесценции существенно больше, чем для структуры кристаллогидрата.

Благодарности:

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проект № 20-33-70025 «Стабильность».

Механизм проникновения неупорядоченного белка RL2: мониторинг по ЭПР и по конфокальной микроскопии

Овчеренко С.С.^{1,4}, Чинак О.А.², Чечушков А.В.², Добрынин С.А.¹,
Кирилюк И.А.¹, Крумкачева О.А.^{3,4}, Рихтер В.А.², Багрянская Е.Г.¹

1. НИОХ СО РАН, Новосибирск
2. ИХБФМ СО РАН, Новосибирск
3. МТЦ СО РАН, Новосибирск
4. НГУ, Новосибирск

Неупорядоченные белки или IDP широко распространены и составляют порядка трети всех белков эукариот, участвуют в важных биологических процессах, таких как передача сигналов и регуляция, имеют прямое отношение к онкологическим заболеваниям, диабету, а также к нейродегенеративным заболеваниям.

Неупорядоченный белок RL2 представляет собой рекомбинантный аналог фрагмента человеческого к-казеина, белка человеческого молока. RL2 способен проникать как в раковые, так и в нормальные клетки человека и индуцировать апоптоз раковых клеток [1-2]. Проникновение в клетки является важным этапом для биологической активности любой терапевтической молекулы.

В данной работе мы исследовали механизм проникновения RL2 в клетки рака легких человека A549 с помощью комбинации методов ЭПР и конфокальной микроскопии. Для внутриклеточных измерений ЭПР белок RL2 был помечен устойчивой к восстановлению спиновой меткой на основе 3-карбокситетраэтилпирролидин-1-оксида. Спектры ЭПР клеток A549, инкубированных со спин-меченным RL2, показали наличие трех спектральных компонент, которые соотносятся с разной подвижностью спиновой метки с отличающимися временами корреляции вращений более чем на порядок. Соотношение весов этих компонент менялось с течением времени при мониторинге по ЭПР. Результаты конфокальной микроскопии и выполненное моделирование спектров ЭПР позволили отнести эти компоненты к 1) спин-меченному RL2, локализованному на мембране эндосом, 2) спин-меченному RL2 с подвижностью схожей для буферного раствора, 3) спин-меченой аминокислоте, возникающей вследствие расщепления белка ферментами.

Применяемая спиновая метка в сочетании со спектроскопией ЭПР позволила проследить кинетику превращений различных форм спин-меченного RL2 при минимальной спиновой концентрации (10-60) мкМ в течение более 10 часов после инкубации клеток.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0034)

[1]. Chinak. O.A. et al. *Molecules*, 2019, 2919

[2] Semenov D.V. et al. *The protein journal*, 2010, 174-180

Влияние среды на реакции тиолов с активными формами кислорода

*Зинатуллина К.М.¹, Орехова А.В.¹, Касаикина О.Т.¹, Березин М.П.³,
Русина И.Ф.¹, Храмеева Н.П.²*

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
2. ИБХФ РАН, г. Москва
3. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Синтетический тиол - N-ацетилцистеин (ASH) используется с конца 1980-х гг. в качестве муколитического и противовоспалительного лекарственного препарата, а также при снижении уровня эндогенного глутатиона (GSH) в условиях окислительного стресса. Пандемия 2020 и 2021 гг. в определенной степени подняла уровень актуальности исследований биохимических реакций тиолов GSH и, в особенности, ASH, который применяется в лечении начальных стадий COVID-19. Наличие тиольной группы (-SH) в составе молекулы ASH обеспечивает его антиоксидантные свойства, восстановление дисульфидных связей, способствуя разрыву мукополисахаридных цепей и деполимеризации мукопротеидов мокроты, в чем ASH, по-видимому, проявляет более высокую активность, чем GSH. В реакции с пероксильными радикалами ASH демонстрирует активность среднюю между GSH и гомоцистеином (HSH): k_{inh} в $10^5(\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$: GSH (0,84), HSH (2,16), ASH (1,5). Стехиометрический коэффициент для всех тиолов равен $f=1$. В калий-фосфатном буфере скорость расщепления ASH в 1,3 раза выше, чем в чистой воде, PBS и натрий-фосфатном буфере с pH 7,4. По-видимому, ASH подобно GSH легче окисляется кислородом воздуха в калиевых буферных растворах и просто в присутствии избытка ионов K^+ .

Реакции тиолов с гидропероксидами в живых организмах протекают с привлечением ферментов глутатион-пероксидаз. Но с H_2O_2 тиолы могут реагировать непосредственно. Реакция GSH и ASH с H_2O_2 описывается брутто-уравнением, характерным для многих тиолов (TSH): $2 \text{TSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TSSG} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Однако, реальное взаимодействие тиолов с H_2O_2 , детально изученное, на примере GSH, протекает по сложному механизму, включающему образование промежуточных комплексов GSH-GSH, GSH- H_2O_2 , а также стадию образования радикалов. Реакция с H_2O_2 протекает с одинаковой скоростью тепловыделения для GSH и ASH. Однако, в натрий- и калиевом-фосфатных буферах скорости тепловыделения различаются. В случае GSH скорость уменьшается в ряду: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{вода}$, а для ASH этот ряд имеет вид: $\text{Na}^+ > \text{вода} > \text{K}^+$. Радикалы, образующиеся в реакции H_2O_2 с GSH и ASH в деионизированной воде при pH < 7 инициируют цепные процессы с ненасыщенным фенолом ресвератролом (RVT). В одинаковых условиях скорости инициирования радикалов близки для GSH и ASH. Тиольные радикалы из ASH близки по активности к GS^\bullet в реакциях продолжения цепи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-03-00753 и в рамках государственного задания ФАНО России (проект № 0082-2018-0006)

Антиоксидантные свойства овотиола А

Осик Н.А.^{1,2}, Зеленцова Е.А.^{1,2}, Центалович Ю.П.¹

1. Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Овотиол А (OSH) является одним из самых сильных природных антиоксидантов. Крайне высокая концентрация OSH была обнаружена в ткани хрусталика некоторых пресноводных рыб [1,2], что может говорить об участии OSH в защите клеток от фотоиндуцированных повреждений. Однако в литературе нет информации о реакциях OSH с фотовозбужденными молекулами, а окислительно-восстановительные реакции описаны неполно. Целью данной работы являлась характеристика антиоксидантных свойств овотиола А.

Кинетика гибели триплетного состояния фотосенсибилизатора кинуреновой кислоты (KNA) в присутствии OSH в анаэробных условиях была исследована с помощью лазерного импульсного фотолиза. Методом оптической спектроскопии изучалась кинетика реакций окисления OSH перекисью водорода и восстановления его окисленной формы (OSSO) глутатионом (GSH). Эксперимент по фотолизу KNA в присутствии OSH показал, что OSH эффективно тушит реакционно-активное триплетное состояние с константой скорости диффузионно-контролируемой реакции. В роли антиоксиданта OSH активно окисляется перекисью водорода (гораздо быстрее, чем GSH), а OSSO эффективно восстанавливается до OSH в ходе двухстадийной реакции с GSH. В работе количественно охарактеризованы константы скорости окисления OSH перекисью водорода и восстановления OSSO глутатионом. Впервые получены оптические спектры поглощения интермедиатов данных реакций: овотиол-сульфеновой кислоты и овотиол-глутатион смешанного дисульфида.

Таким образом, в работе было впервые продемонстрировано, что OSH является не только сильным антиоксидантом, но и эффективным фотопротектором. Такая функциональность OSH открывает перспективы его возможного использования в качестве внешнего препарата для дополнительной защиты клеток с естественной антиоксидантной защитой на основе глутатиона.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-2272.2020.3)

1. Tsentalovich Y. P. et al. Most abundant metabolites in tissues of freshwater fish pike-perch (*Sander lucioperca*) //Scientific Reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 1-12.
2. Yanshole V. V. et al. Ovothiоl A is the main antioxidant in fish lens //Metabolites. – 2019. – Т. 9. – №. 5. – С. 95.

Изучение химической структуры и ламинарной скорости горения пламен смесей аммиака с водородом при атмосферном давлении

Осипова К.Н.^{1,2}, Шмаков А.Г.^{1,2}

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

Водород является перспективным топливом, решающим проблему снижения выбросов парниковых газов в атмосферу. Однако ввиду высокой пожаро- и взрывоопасностью, проблемами хранения и транспортировки водорода его широкое практическое применение сейчас невозможно. Для преодоления этих сложностей предлагается использовать химические носители водорода, представителем которых является аммиак. Поэтому детальное исследование процессов горения аммиака является актуальной задачей. Цель данной работы состоит в получении новых экспериментальных данных по скорости распространения и химической структуре пламен смесей аммиака с водородом.

В работе была измерена химическая и тепловая структура трех пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при различных коэффициентах избытка топлива ($\varphi=0.8, 1.0, 1.2$) методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Пламена были стабилизированы на плоской горелке при давлении 1 атм и при температуре 368К. Для измерения температуры пламен использовались тонкие термопары S-типа. Скорость распространения пламен смесей $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ измерялась при помощи горелки Махе-Хебра при начальной температуре 368К в диапазоне $\varphi=0.7-1.5$. Численное моделирование проводилось с помощью программного пакета CHEMKIN и трех детальных химико-кинетических механизмов: Glarborg et al [1], Konnov et al [2] и Kobayashi et al [3].

Сравнение экспериментальных и численных данных показало, что наилучшее согласие по скорости распространения изученных пламен достигается при использовании модели Kobayashi et al, при этом в бедных пламенах согласие заметно ухудшается. Что касается данных по структуре пламен, то все использованные механизмы удовлетворительно описывают эксперимент. Представленные в работе данные показывают, что в реакционной зоне пламени водород является одним из основных продуктов превращения аммиака, а добавка водорода увеличивает скорость превращения аммиака.

[1] P. Glarborg, Prog. Energy Combust. Sci. 2018, 67, 31–68.

[2] F. N. V. Coppens, Combust. Flame 2007, 149 (4), 409–417; A.G. Shmakov, Combust. Flame 2010, 157 (3), 556–565

[3] E.C.Okafor, Combust. Flame 2018, 187, 185–198

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-33-90163

Фотопроводимость и строение ультратонких пленок петропорфиринов и их аналогов

Пахомов Г.Л.^{1,2}, Семейкин А.С.¹, Стужин П.А.¹

1. ИГХТУ, Иваново

2. ИФМ РАН, Нижний Новгород

Петропорфирины (или геопорфирины) – весьма любопытный подкласс тетрапиррольных красителей, представители которого, в основном в виде комплексов никеля и ванадила, обнаруживаются в нефти и некоторых других ископаемых. Этот факт лежит в основе биогенной теории нефтеобразования и стимулирует исследования по получению этих соединений как из природных аналогов (хлорофиллов), так и полностью синтетическим путем, из непорфириновых прекурсоров. Однако, свойства петропорфиринов в твердой фазе изучены недостаточно хорошо, пожалуй менее всего в ряду хлорофиллы-порфирины-фталоцианины [1].

В данной работе выполнена характеристика тонких слоев близких синтетических аналогов петропорфиринов - этиопорфиринов Cu(II) и Ni(II) полученных в ИГХТУ по модифицированным литературным методикам (Рис. 1). Ультратонкие слои наносились в вакууме на различные функциональные подложки методом резистивного испарения. Изучена их морфология, оптические и проводящие свойства в темноте и при солнечном освещении. Результаты сравниваются с ближайшими природными аналогами – хлоринами [1].

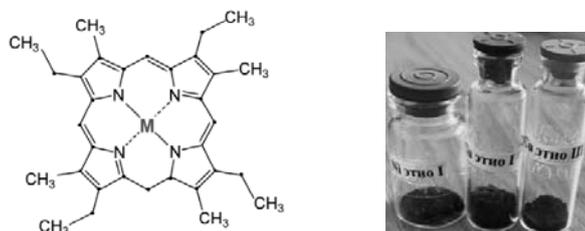


Рис. 1. Строение комплекса этиопорфирина-I и фото порошков.

Различие в конфигурации периферических групп (симметрии – Рис. 1) слабо отражается на спектрах пропускания, но влияет на упаковку молекул и проводящие свойства слоев этиопорфиринов. Обнаружено, что в простейших сэндвичевых ячейках с барьером Шоттки на основе этиопорфирина возникает фото-э.д.с. ≈ 0.8 В, в основном за счет поглощения света в области довольно слабой Q-полосы.

Работа выполнена при поддержке РФФ 20-13-00285.

[1] O.I. Koifman, P.A. Stuzhin, V.V. Travkin, G.L. Pakhomov, RSC Adv. 11 (2021) 15131

Атомная и электронная структура оксида кремния, обработанного в водородной плазме

Перевалов Т.В.¹, Гриценко В.А.¹, Исхакзай Р.М.Х.¹, Просвилин И.П.²

1. ИФП СО РАН, Новосибирск
2. ИК СО РАН, Новосибирск

Нестехиометрические обедненные кислородом плёнки $\text{SiO}_{x<2}$ перспективны для использования в качестве активной среды элементов резистивной памяти (мемристоров) [1]. Возможным способом обеднения кислородом SiO_2 является обработка в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР). Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры плёнок термического SiO_2 , обработанных в водородной ЭЦР-плазме.

Получена серия плёнок оксида кремния толщиной 20 нм с различным временем экспозиции в ЭЦР-плазме: 2, 6 и 14 мин. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измерялись на спектрометре SPECS с использованием монохроматизированного излучения $\text{AlK}\alpha$. Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности в модели периодических ячеек в программном пакете Quantum ESPRESSO с гибридным функционалом B3LYP.

Анализ РФЭС показал, что обработка термического SiO_2 в водородной ЭЦР плазме приводит к его обеднению кислородом, причём степень обеднения тем выше, чем больше время обработки. Установлено, что атомная структура полученных в результате обработки нестехиометрических плёнок $\text{SiO}_{x<2}$ описывается моделью случайных связей, в которой связи Si–Si и Si–O статистически случайно распределены по структуре оксида. Выполнены оценки значений параметра x тремя различными методами: по интегральной интенсивности РФЭС уровней $\text{O}1s$ и $\text{Si}2p$; по деконволюции РФЭС уровня $\text{Si}2p$ на отдельные компоненты и описании в модели RB; по сопоставлению экспериментальных и рассчитанных из первых принципов РФЭС валентной зоны. Проведены оценки величины ширины запрещенной зоны с помощью анализа спектров потерь энергии фотоэлектронов уровня $\text{O}1s$; получены значения 8.3 эВ, 8.0 эВ и 7.8 эВ соответственно для исходного образца и образцов, обработанных в плазме в течение 6 и 14 мин. Таким образом, обработка стехиометрического термического SiO_2 в водородной ЭЦР-плазме является эффективным методом получения тонких нестехиометрических плёнок $\text{SiO}_{x<2}$.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант №19-19-00286).

Исследование ударно-волнового нагружения поверхности преграды частицами порошков

Петров Е.В., Копытский В.О., Серолян С.А.
ИСМАН, Черногоровка

Ударно-волновое нагружение является уникальным средством создания сверхвысоких давлений, которые позволяют воздействовать на структуру материалов и улучшать их физико-механические свойства. С помощью ударной волны осуществляется передача механической энергии вблизи источника импульсного нагружения. Одним из наиболее распространенных способов ударно-волнового нагружения является использование взрывчатых веществ, преимущество которого это достижение высоких давлений за короткий промежуток времени и возможность получения ударных волн с большим диапазоном параметров.

В настоящее время представляют интерес исследования с совмещением ударно-волнового нагружения и введения легирующих добавок частиц порошков в объем обрабатываемого материала. Исследования воздействия высокоскоростного потока частиц на материалы можно разделить на две группы: первая – это исследования, в которых выдвигаются физические модели проникания частиц (эффект Ушеренко) вглубь материала. Вторая группа – это исследования, посвященные структурным изменениям в материалах, при которых происходит образование покрытия на поверхности, внедрение частиц в поверхностный слой, упрочнение поверхностного слоя и изменение свойств в объеме материала. Изменения структуры в материале, после высокоскоростного воздействия потока частиц, складываются из действия ударных волн при соударении с поверхностью преграды и воздействия частиц порошка с поверхностным слоем преграды.

После ударно-волнового нагружения преграды высокоскоростным потоком частиц наибольшая их часть остается на поверхности преграды, формируя неравномерное по толщине покрытие, которое состоит из спеченных, а не расплавленных частиц. Это подтверждается оценочными расчетами: времени нагрева частиц до температуры плавления при взаимодействии с продуктами детонации взрывчатого вещества и температуры нагрева частиц при соударении с поверхностью преграды.

Исследование поверхностного слоя преграды показало, что воздействие частиц порошков на упрочнение материала преграды более существенное по сравнению с воздействием только ударной волны и продуктов детонации, которое можно связать с возникновением добавочной ударной волны, образуемой при воздействии потока частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00553 а

Исследования поведения наноконпозиций органика – неорганика при радиационных, деформационных и электромагнитных воздействиях

Покидов А.П., Цебрук И.С., Классен Н.В.
ИФИИ РАН, Черноголовка

Композиции органика – неорганика из органических полимеров и неорганических наночастиц играют важную роль в обширном наборе практических применений. Помимо традиционных конструкционных и электротехнических применений к ним относятся радиационные детекторы, новые типы солнечных батарей и прочих электронных устройств, биосенсоры и средства доставки лекарственных препаратов, химические катализаторы и т.д. За счет того, что с уменьшением их составных компонентов до наноскопических размеров число атомов в интерфейсах органика-неорганика возрастает до значительной доли, в формировании и регулировании свойств такого рода наноконпозиций серьезное значение приобретают взаимодействия между атомами и молекулами приграничных зон разнородных компонентов. В данной работе приводятся результаты исследований таких взаимодействий спектроскопическими и механическими методами, а также примеры регулирования свойств композиций органика – неорганика путем влияния внешними факторами на поведение интерфейсных зон. Оказывается, что введение неорганических нанонаполнителей не только существенно улучшает механические параметры синтетических полимеров (что издавна применяется на практике), но и повышает в несколько раз их радиационную прочность по отношению к ультрафиолетовому облучению. Это важно и для конструкционной синтетики, и для новых видов экономичных и экологичных солнечных батарей. С другой стороны, введение определенных типов наночастиц в полимерные материалы, широко используемые в радиационных детекторах, существенно улучшает чувствительность и другие эксплуатационные параметры этих приборов. В то же время, несмотря на очевидную важность целенаправленного регулирования атомно-молекулярной структуры интерфейсов органика – неорганика для формирования требуемых интегральных свойств таких наноконпозиций, эти вопросы пока еще мало исследованы. Наши эксперименты показывают, что сопоставление для наноконпозиций аналогичных составов нескольких методик их формирования с последующими электромагнитными, оптическими, деформационными воздействиями – с одной стороны, а с другой стороны - неразрушающей аналитической техники на базе инфракрасной и люминесцентной спектроскопии с оптико-микроскопическим разрешением - позволяет получать детальную информацию о состоянии интерфейсов не только по окончании воздействий, но и в ходе непосредственных процессов формирования и модифицирования наноконпозиций. Например, применение инфракрасной Фурье-спектроскопии, когда для съемки полного колебательного спектра композиции достаточно нескольких секунд, позволило с хорошим временным разрешением наблюдать *in situ* изменения молекулярной структуры

раствора полистирола в бензоле в ходе отверждения полистирола при испарении растворителя. При других наблюдениях изменений *in situ* молекулярных структур нанокomпозиций методами Фурье-спектроскопии, рассеяния света и фотолюминесценции использовались электрические и магнитные воздействия (особенно эффективные в случае композиций с ферромагнитными наночастицами никеля), лазерное облучение с разными длинами волн, ультразвуковая и деформационная обработка. Результаты исследований позволяют целенаправленным образом применять те или иные сочетания методик обработки и анализа нанокomпозиций для получения материалов с требуемыми свойствами.

Взаимодействие динитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинными лигандами с глутатионом и гемоглобином

Покидова О.В.¹, Емельянова Н.С.^{1,2}, Психа Б.Л.¹, Куликов А.В.^{1,2},
Котельников А.И.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва
3. МГОУ, г. Мытищи

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами представляют значительный интерес в качестве лекарственных препаратов нового поколения в терапии ряда социально-значимых заболеваний. Одним из наиболее перспективных представителей данного класса является мооядерный НКЖ $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))_2(\text{NO})_2]^+\text{Cl}^- \cdot [\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))\text{Cl}(\text{NO})_2]^0$ (комплекс 1) [1], показавший высокую цитотоксическую активность по отношению к клеткам глиобластомы [2] и обладающий терапевтическим потенциалом для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [3].

НКЖ и продукты их распада в условиях *in vivo* будут взаимодействовать с SH- и гемсодержащими белками, а также с низкомолекулярными тиолами. Целью настоящей работы явилось изучить трансформацию комплекса 1 в присутствии восстановленного глутатиона (GSH) и дезоксигемоглобина (Hb).

Прежде всего с помощью УФ-Вид спектrophотометрии, ЭПР-спектроскопии, амперометрии, а также методов квантово-химического и кинетического моделирования был изучен анаэробный процесс распада комплекса 1. Была предложена схема реакции распада и рассчитаны константы скорости.

Было показано, что в присутствии глутатиона исходные лиганды комплекса 1 замещаются на GS^- , при этом происходит димеризация комплексов. Образующийся продукт - биядерный НКЖ с GS^- -лигандами.

В присутствии Hb, выделяющийся при распаде комплекса NO связывается с гемом белка с образованием HbNO, который удобно регистрировать с помощью спектrophотометрии. Установлено, что в присутствии Hb комплекс стабилизируется и становится более пролонгированным NO-донором.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316).

[1] N. A. Sanina, N. Y. Shmatko, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, et. al. // Journal of Coordination Chemistry, V.69. p.812–825, 2016.

[2] N. A. Sanina, N. Y. Shmatko, T. S. Stupina, A. A. Balakina, A. A. Terent'ev // Molecules. 2017. V. 22. P. 14.

[3] N. P. Akentieva, N. A. Sanina, A. R. Gizatullin, N. I. Shkondina, et. al. // Frontiers in Pharmacology. 2019. V. 10. 1277.

Разработка и применение КМ/ММ интерфейса для расчетов профилей свободной энергии ферментативных реакций с ускорением вычислений на графических процессорах

Поляков И.В.^{1,2}, Книга А.Е.^{1,2}, Немухин А.В.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИБХФ им. Н.М. Эмануэля, Москва

Комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) обрел широкую популярность как инструмент моделирования ферментативных реакций. Различные варианты КМ/ММ реализованы в программных пакетах NWChem, Gaussian, Q-Chem, GAMESS (US), есть и отдельные интерфейсы, например, ChemShell. Спецификой КМ/ММ расчетов является необходимость рассматривать достаточно большие квантовые задачи, что значительно сужает возможный спектр методов и базисных наборов. В лучшем случае используются методы теории функционала плотности с гибридными функционалами (PBE0, B3LYP и др.), базисные наборы типа 6-31G**.

Для построения профиля потенциальной энергии требуется решить десятки задач минимизации полной энергии КМ/ММ системы. Для расчета профилей свободной энергии при этом потребуются уже много десятков тысяч расчетов полной энергии и градиента модельных биосистем, что на порядок больше, чем в случае сканирования профиля потенциальной энергии. В настоящей работе мы исправили имеющийся КМ/ММ интерфейс [1] между крайне эффективным квантовым пакетом TeraChem и пакетом молекулярной динамики NAMD, которые активно используют графические ускорители. В качестве прикладной задачи для тестирования был рассмотрен синтез N-ацетиласпартата в мембранном белке NAT8L, модель которого была ранее построена вычислительными методами биоинформатики [2].

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 19-73-20032 с использованием оборудования ЦКП сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы.

1. Melo, M., Bernardi, R., Rudack, T. et al. NAMD goes quantum: an integrative suite for hybrid simulations. *Nat Methods* 15, 351–354 (2018). DOI: 10.1038/nmeth.4638
2. Polyakov, I.V., Kniga, A. E., Grigorenko, B.L., Nemukhin A.V. Structure of the Brain N-Acetylaspartate Biosynthetic Enzyme NAT8L Revealed by Computer Modeling. *ACS Chem. Neurosci* 11(15), 2296-2302 (2020). DOI: 10.1021/acschemneuro.0c00250

Уточнение диаграммы состояния системы Ni-Pt с использованием метода рентгеновской дифракции

Попов А.А.¹, Варыгин А.Д.^{1,2}, Шубин Ю.В.¹, Плюснин П.Е.¹,
Шарафутдинов М.Р.³, Коренев С.В.¹

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск

Наносплавы Ni-Pt обладают каталитическими и магнитными свойствами, которые напрямую зависят от соотношения компонентов и структурного состояния. Эти наносплавы могут выступать катализаторами в протонных или метанольных топливных элементах, а также применяться в качестве микромагнитов. Особое влияние на свойства наносплавов Ni-Pt могут оказывать структурные изменения в кристаллической решетке, вызванные атомным упорядочением в их структуре (образованием интерметаллидов). Для получения материалов на основе наносплавов Ni-Pt и управления их свойствами путем изменения фазового состава необходимо знание достоверной диаграммы состояния. В литературе представлено ограниченное количество вариантов диаграмм состояния системы Ni-Pt. В большинстве случаев диаграммы состояния построены фрагментарно, и ни о каком детальном экспериментальном исследовании не сообщалось.

Для изучения фазовых равновесий в системе Ni-Pt приготовлен широкий ряд упорядоченных и неупорядоченных наноразмерных сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$, где $x = 0.15-0.85$. Образцы получали термическим разложением специально приготовленных многокомпонентных предшественников. В качестве таких предшественников использовали микрогетерогенные смеси « $\{[Ni(NH_3)_6]Cl_2\}_{1-x} + \{[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O\}_x$ », полученные соосаждением исходных солей в неравновесных условиях в ацетоне. Для достижения равновесного состояния системы проводили длительные отжиги синтезированных наносплавов при температурах 400–525 °С. За счет высокой диффузионной активности атомов металлов в получаемых наносплавах равновесное состояние достигается за более короткое время по сравнению с массивными сплавами. Определение фазового состава отожженных образцов для уточнения субсолидусной области диаграммы состояния системы Ni-Pt проводили с использованием метода рентгеновской дифракции. Подтверждено образование интерметаллидов Ni_3Pt , NiPt и $NiPt_3$. Скорректированы границы фазовых областей диаграммы. Показано, что положение области гомогенности интерметаллида $NiPt_3$ значительно отличается от экспериментальных и теоретических данных работ, опубликованных ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90211).

Влияние облучения ионами азота на структуру и свойства пленок, сформированных из ускоренных ионов C_{60}

Пуха В.Е.¹, Кабачков Е.Н.¹, Бельмесов А.А.¹, Ходос И.И.², Карасев П.А.³

1. ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
2. ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия
3. СПбПУ Петра Великого, С.-Петербург, Россия

Трибологические испытания фуллереноподобных CN_x структур показали возможность реализации на их основе эффекта суперскольжения с очень малым коэффициентом трения (~ 0.01 [1]). Подобные покрытия, полученные при облучении ионами азота растущей углеродной пленки, показали, кроме замечательных трибологических свойств биосовместимость и антибактериальные свойства [2]

В докладе представлены результаты исследования структуры и механических свойств покрытий на кремниевых и титановых подложках, осажденных из ускоренных до 5 и 7 кэВ ионов C_{60} как в атмосфере азота, так и при облучении ионами азота при соотношении ионов C_{60} и N_2 1:1 и варьированием температуры подложки (T_s) от RT до $400^\circ C$. Состав и структура покрытий исследовалась методами РФЭС и ПЭМ, механические свойства методом наноиндентирования.

При осаждении в атмосфере азота в покрытиях в интервале T_s $250-300^\circ C$, формировались нанофазы с большими межплоскостными расстояниями. Покрытия сдержали при этом, по данным РФЭС содержали менее 1% азота. Образование фуллереноподобных структур с закрученными графеновыми плоскостями наблюдалось при облучении растущего покрытия ионами азота и температурах выше $200^\circ C$. Содержание азота в покрытии при этом увеличивалось до $\sim 1,5\%$. Эти покрытия при твердости $H \sim 20$ ГПа и модуле Юнга 177 ГПа имели высокое упругое восстановление. При более низких температурах структура пленок была аморфной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-58-51016.

Работа выполнялась в Центре компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

1. Chen X., Li J. //Carbon 158 (2020) 1-23
2. Zhang, M., Liu, X., Shang, H., & Lin, J. (). *Surface and Coatings Technology*, 2019, 362, 381-387.

Наночастицы на основе амфифильных блок-сополимеров D,L-лактида и оксида этилена как перспективные средства адресной доставки противораковых агентов

Разуваева Е.В.¹, Кадина Ю.А.¹, Ястремский Е.В.¹, Седуш Н.Г.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

В настоящее время актуальной задачей в биомедицинской области является разработка наноразмерных носителей, способных адресно доставлять различные противораковые агенты. Значительный интерес для исследователей представляют частицы на основе биосовместимых и биоразлагаемых амфифильных блок-сополимеров лактида и оксида этилена. Гидрофобное поли(лактидное) (ПЛА) ядро таких частиц является резервуаром для нерастворимых или мало растворимых в воде соединений, тогда как поли(этиленоксидная) (ПЭО) корона обеспечивает стабилизацию ПЛА-*b*-ПЭО частиц в водной среде, а также предотвращает их захват и удаление ретикулоэндотелиальной системой (РЭС) в организме.

В данной работе объектами исследования стали линейные амфифильные блок-сополимеры П(D,L)ЛА_{*n*}-*b*-ПЭО₁₁₃ (*n* = 65 – 980) различного состава, синтезированные полимеризацией с раскрытием цикла D,L-лактида в присутствии макроинициатора метоксиполи(этиленоксида) мПЭО со среднечисловой молекулярной массой $M_n = 5000$ Да и катализатора 2-этилгексаноата олова (II) Sn(Oct)₂. Наночастицы на основе П(D,L)ЛА_{*n*}-*b*-ПЭО₁₁₃ сополимеров получали методами непрямого растворения (диализом, наноосаждением), а также эмульгированием. С использованием динамического светорассеяния (ДСР), малоуглового рентгеновского рассеяния с источником синхротронного излучения (МУРР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) подробно изучено влияние молекулярного состава блок-сополимеров, а также условий получения частиц на их структуру и физико-химические свойства. Показано, что П(D,L)ЛА_{*n*}-*b*-ПЭО₁₁₃ частицы способны инкапсулировать как гидрофобные препараты (например, доцетаксел), так и липофильные противораковые агенты на основе комплексов платины, причем эффективность инкапсулирования в обоих случаях достигает 70 – 80%. Кроме того, в работе исследован цитотоксический эффект частиц, нагруженных лекарственными препаратами, а также кинетика высвобождения лекарственных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00071.

Расчеты детонационных характеристик составов на основе ТКХ-50

Рейнгардт Е.В., Голубев В.К., Клароетке Т.М.

Ludwig-Maximilian University of Munich, Munich, Germany

ТКХ-50 является одним из наиболее интересных новых энергетических материалов, разработанных в последние годы. ТКХ-50 демонстрирует сочетание превосходных свойств, включая: низкую чувствительность к удару и трению, высокую термическую стабильность, низкую токсичность, высокую плотность и скорость детонации, а также простой и недорогой синтез, что делает его перспективным кандидатом для будущего использования в качестве высокоэффективного взрывчатого вещества с высокой безопасностью [1].

В данной работе для проведения расчетов были выбраны три инертных связующих веществ (парафин (PW), полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) и полибутадиен с концевыми карбоксильными группами (СТРВ)) и три энергетических связующих веществ (глицидилазидный полимер (GAP), поли-азидометилметилоксетан (АММО), поли-бис(азидометил)оксетан (ВАМО)). Для проведения термохимических расчетов использовалась программа EXPLO5, а для расчетов газодинамических и ударно-волновых параметров - программа ANSYS AUTODYN.

В первой серии термохимических расчетов были получены зависимости основных детонационных свойств для рассматриваемых составов от массового содержания связующих веществ в диапазоне до 50 об.%. Результат одного из таких расчетов, приведен на рис. 1.

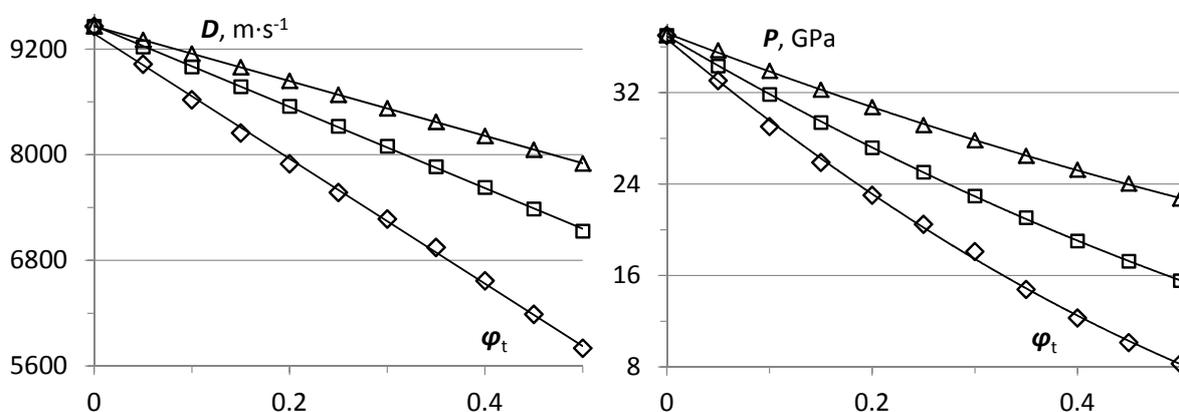


Рис. 1. Влияние объемного содержания ТКХ-50 на скорость детонации и давление детонации для ТКХ-50 (ромбы) и для составов с добавлением PW (квадраты) и GAP (треугольники).

Во второй серии термохимических расчетов рассматривались составы с массовым содержанием связующих веществ в диапазоне до 10 мас.%. Для этих составов было рассчитано влияние пористости (до 10%) на основные детонационные характеристики. Таким образом, вводится важный технологический фактор, связанный с процессом прессования образцов, который также должен быть исследован экспериментально.

[1] Klapoetke T.M. TKX-50: A highly promising secondary explosive. Materials Research and Applications, Singapore: Springer Nature Pte Ltd., 2021. 1-91.

Энергетические и магнитные характеристики комплексов металлокарбоэдрена Fe_7C_8 с актинидами в воде и азотной кислоте

Рыжков М.В.¹, Еняшин А.Н.¹, Дэлли Б.²

1. ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
2. Институт Поля Шеррера, Виллиген, Швейцария

Все существующие методы экстракции актинидов в процессах переработки отработанного ядерного топлива основаны на использовании органических молекул, связывающих актиниды, которые затем нужно отделять от исходного раствора тем или иным способом. Существует альтернативная идея – использовать для этих целей магнитное поле. Однако до настоящего времени попыток практической реализации этой гипотезы не было, поскольку для этого требуются экстрагенты, обладающие не только достаточно высоким магнитным моментом, но и химической устойчивостью к воздействию растворов кислот.

В настоящей работе проведена теоретическая оценка возможности использования магнитных свойств металлокарбоэдренов (мет-каров) для экстракции урана и плутония. Выбор этих наночастиц обусловлен их высокой стабильностью и большим магнитным моментом. Ранее нами было показано, что подобными характеристиками обладает мет-кар Fe_7C_8 , стабильность которого определяется наличием в структуре четырех углеродных пар, а ферромагнитное упорядочение спиновых моментов атомов железа дает высокий суммарный магнитный момент.

В настоящей работе с использованием неэмпирических методов DMol3 и RDV исследован процесс формирования комплексов U^{4+} , Pu^{4+} , UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} с нанокластером Fe_7C_8 . Результаты моделирования комплексов $Fe_7C_8-An^{4+}$ и $Fe_7C_8-AnO_2^{2+}$ в газовой фазе показали, что такие комплексы обладают высокой стабильностью, и их магнитные моменты могут меняться в широком интервале. Для изучения влияния растворов на характеристики этих комплексов были рассмотрены системы $Fe_7C_8-An^{4+}+56H_2O$, $Fe_7C_8-AnO_2^{2+}+56H_2O$, $Fe_7C_8-An^{4+}+16HNO_3+40H_2O$ и $Fe_7C_8-AnO_2^{2+}+16HNO_3+40H_2O$ ($An = U, Pu$).

Полученные результаты показали, что взаимодействие мет-кара с ионами актинидов, актинидов, молекулами воды и нитрат ионами оказывает принципиальное влияние на магнитные характеристики, как самого мет-кара, так и всего комплекса в целом. Это влияние может, как значительно увеличивать, так и уменьшать суммарный магнитный момент комплекса. Во всех рассмотренных случаях магнитные характеристики комплексов с ураном и плутонием значительно отличались, что указывает на возможность использования магнитного поля для селективной экстракции этих элементов в процессах переработки ядерного топлива.

Исследование электронного спин-спинового взаимодействия в нитронилнитроксильных радикалах методом электронного парамагнитного резонанса

Самсоненко А.А.^{1,2}, Вебер С.Л.^{1,2}, Федин М.В.^{1,2}

1. Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск

2. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Органические моно- и бирадикалы являются строительными блоками молекулярных магнитных материалов. Такие материалы могут найти своё применение в спиновой электронике, а также быть использованы при создании элементов памяти и сенсорных устройств [1].

Внутри- и межмолекулярное электронное спин-спиновое взаимодействие в значительной степени определяет макроскопические магнитные свойства парамагнитных веществ на основе моно- и бирадикалов [2]. Общий характер обменного взаимодействия в исследуемом веществе может быть охарактеризован методом магнитометрии. В свою очередь, метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет с высокой точностью определить параметры g-тензора спиновой системы, величину диполь-дипольного взаимодействия и оценить величину спин-спинового обменного взаимодействия.

В настоящей работе методом ЭПР было исследовано межмолекулярное спин-спиновое обменное взаимодействие в кристалле 2-(5-метил-1Н-имидазол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил монаорадикала. Также был определен знак и величина внутримолекулярного обменного взаимодействия в 1,1,2,3,3-пентаметиленпропан бирадикале с двумя нитронилнитроксидами [2] в кристалле и растворе. Для растворенного бирадикала были определены параметры диполь-дипольного взаимодействия, методом импульсной ЭПР-спектроскопии измерены времена продольной и поперечной спиновой релаксации триплетного состояния. Полученные результаты важны для понимания влияния обменных взаимодействий на процессы спиновой релаксации в подобных системах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01412.

[1] I. Ratera et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 303-349

[2] S. E. Tolstikov et al., *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 2793-2803

О проблеме стабильности/нестабильности бинарных и тернарных наносплавов

*Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Талызин И.В.,
Васильев С.А., Ершов П.М., Богданов С.С., Савина К.Г., Веселов А.Д.
ТвГУ, Тверь*

Памяти Р.А. Андриевского
(08.01.1933-19.10.2016)

Проблема стабильности/нестабильности возникает уже применительно к однокомпонентным наночастицам и наноматериалам [1]. Переход к бинарным и тернарным наносплавам существенно расширяет как круг связанных с ними структурных превращений, так и круг проявлений неустойчивости. При этом с точки зрения практических применений желательными могут быть как однородная (однофазная, в некотором приближении структура), так и гетерогенная структура с сегрегированными компонентами, например наноструктура ядро-оболочка. Согласно гипотезе, сформулированной в [2], стабильной или, по крайней мере, более стабильной должна быть такая наноструктура, оболочка которой соответствует компоненту, спонтанно сегрегирующему к поверхности частицы. Структурные превращения в бинарных и тернарных наносплавах изучались нами как с использованием теоретических подходов, так и альтернативных методов компьютерного моделирования: методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло [1-4]. В развитие работы [4] Тернарные системы исследовались нами на примере наночастиц Ti₆Al₄V. В МД экспериментах воспроизводился процесс кристаллизации нанокнопки, содержащих 2869 атомов. Было установлено, что скорость охлаждения гораздо более существенно влияет на структуру формирующего наносплава, чем размерный эффект.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 20-37-70007, № 20-33-90192).

1. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., Talyzin I.V., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Alymov M.I. // Journal of Nanoparticle Research. 2020. V. 22. I. 8. Art. № 247.
2. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. I. 1. P. 119-133.
3. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 520-534.
4. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 238. Art. No 121895. 9 p.

Перспективные металлокомплексные катализаторы окисления типа $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ для реакций получения монокарбоновых кислот

Селиванова Н.В.¹, Ларичев Ю.В.^{1,2}, Бердникова П.В.¹, Пай З.П.¹,
Хлебникова Т.Б.¹

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

Синтетические карбоновые кислоты широко применяются в промышленности в качестве сырья для получения полимеров, моющих средств, стабилизаторов, эмульгаторов и лакокрасочных материалов. Высшие карбоновые кислоты и их производные востребованы в производстве фармацевтических и агрохимических препаратов.

Одним из перспективных методов их получения является каталитическое окисление 30-35 %-H₂O₂ α-алкенов (C₈, C₁₀, C₁₂) – дешевых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, получаемых в результате высокотемпературной олигомеризации этилена. Реакции окисления протекают в условиях межфазного катализа в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксвольфрамофосфатов, которые используются в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами (Q⁺), выполняющими роль катализатора межфазного переноса. Эти комплексы достаточно стабильны, а наиболее активными в реакциях окисления являются комплексы, содержащие анион $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. Данные каталитические систем позволяют осуществлять реакции окисления в двухфазных жидких системах в одну технологическую стадию, в мягких условиях и с достижением высоких значений степени конверсии субстрата и выхода целевого продукта.

В связи с этим изучение свойств и строения таких комплексов в растворах является актуальной задачей. В работе представлены результаты исследований методом МУРР по оценке размеров частиц комплексов, находящихся в растворе, на примере тетраоксо(дипероксвольфрамо) фосфата метилтри-н-октиламмония (см. табл.). Установлено, что в растворе толуола комплекс присутствует в виде отдельных молекул размером порядка 12.20 Å, а в растворе гептана – в виде агрегатов.

Таблица. Радиусы инерции (R_g) и максимальные размеры (D_{max}) комплекса $(MeOct^n_3N)_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в растворах, полученные методом МУРР.

Параметр	в толуоле	в гептане
$R_g, \text{ \AA}$	4.43 ± 0.11	14.56 ± 0.35
$D_{max}, \text{ \AA}$	12.20 ± 1.0	90 ± 5

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00202а).

Фотофизические процессы, протекающие при фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на биологических поверхностях

*Семенова И.В.¹, Белашов А.В.¹, Жихорева А.А.¹, Гельфонд М.Л.²,
Васютинский О.С.¹*

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
2. ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова», Санкт-Петербург

Фотодинамическая терапия (ФДТ) все чаще используется для лечения злокачественных новообразований. Помимо приложений в онкологии, ФДТ или фотодинамическая инактивация (ФДИ) применяются для лечения бактериальных, грибковых и вирусных инфекций, для обеззараживания воды и поверхностей. Интерес к применению ФДИ обусловлен растущей устойчивостью бактерий к антибиотикам и появлением новых инфекций и вирусов. В настоящее время в связи с пандемией COVID-19 поиск эффективных противовирусных средств становится особенно важным. Возможность применения ФДИ для профилактики и снижения вирусной нагрузки SARS-CoV-2 исследуется в ряде лабораторий в мире и рассматривается как многообещающий метод профилактики и лечения.

В докладе представлены результаты исследования ряда фотофизических процессов, моделирующих ФДИ при распылении раствора фотосенсибилизатора (ФС) Радахлорин на разные поверхности. В качестве моделей слизистых были использованы подкожные фасции курицы и рыбы; для сравнения были использованы кожица шляпки гриба как модель пористой поверхности, а также поверхность листа растения и поверхность стекла в качестве небиологической поверхности.

Были проведены эксперименты по исследованию динамики фотовыцветания ФС на поверхностях при облучении непрерывным лазером, а также время-зависимые эксперименты по определению времен генерации и деградации синглетного кислорода (СК). Эксперименты проводились при разном содержании кислорода в растворе ФС: в нормальных условиях при продувке раствора атмосферным воздухом и в условиях повышенного содержания кислорода при продувке раствора чистым кислородом. Показано, что кинетики фотовыцветания ФС на разных поверхностях существенно различаются, с характерными временами затухания от секунд для листа растения и стекла до минут для фасций. Характерные времена генерации и деградации СК на разных поверхностях были приблизительно одинаковы при нормальном содержании кислорода и существенно изменялись при увеличении его содержания: время генерации уменьшалось в 4-5 раз, а время деградации увеличивалось, причем в большей степени на фасциальных поверхностях.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки метода ФДИ, обеспечивающего эффективное снижение вирусной нагрузки в верхних дыхательных путях на ранних стадиях заражения.

Получение сваркой взрывом металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала на основе NiAl

Малахов А.Ю., Серопян С.А., Сайков И.В., Денисов И.В.
ИСМАН, Черноголовка

Металло-интерметаллидные слоистые композиционные материалы (МИСКМ) являются перспективными материалами вследствие своих уникальных физико-механических характеристик, позволяющих сочетать высокую твердость интерметаллидного слоя с пластичностью металлического слоя. В настоящее время в качестве широко используемой интерметаллидной системы, благодаря своей высокой термической стабильности, устойчивости к окислению, твердости и электропроводности выступает Ni-Al. В связи с тем, что свойства слоёв металла и интерметаллида существенно различаются, для получения прочного соединения между ними необходимо применять методы, использующие высокое давление и температуру. Наиболее распространёнными методами изготовления МИСКМ являются сварка взрывом, прокатка и диффузионная сварка.

Целью данной работы было определение оптимальных условий инициирования порошковой смеси Ni-Al при ударно-волновом и термическом воздействии, а также получение МИСКМ с интерметаллидным слоем из NiAl. Получение МИСКМ проводилось двумя способами: 1. Ударно-волновое нагружение стальной матрицы с запрессованной порошковой смесью Ni-Al с получением целевого МИСКМ; 2. Ударно-волновое нагружение с последующей термической обработкой в муфельной печи.

Для оценки сплошности соединения метаемой пластины и матрицы использовался ультразвуковой контроль. Фазовый состав синтезированного продукта исследовался с помощью энергодисперсионного анализа и РФА. Также была измерена микротвердость полученных слоёв.

Было установлено, что в результате ударно-волнового нагружения стальной матрицы с порошковой смесью (скорость метаемой пластины – 1,5 км/с) обеспечивается 100 % сплошность соединения и формируется целевой продукт в виде интерметаллида NiAl, который имел среднюю микротвердость 570 HV.

Разработанный метод позволяет получать МИСКМ за одну технологическую стадию без использования дополнительных операций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00754 А.

Реакционные материалы на основе порошковой системы W-ПТФЭ-Al

Сайков И.В., Серопян С.А., Сайкова Г.Р.
ИСМАН, Черногловка

Реакционные или ударно-инициируемые материалы представляют собой спрессованную смесь металлических и/или неметаллических порошков, которая инертна при нормальных условиях, но способна к быстрому и интенсивному энерговыделению при нагреве или высокоскоростном ударе. Наиболее изученными среди реакционных материалов являются металлополимерные порошковые смеси на основе алюминия и политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1].

Цель работы заключалась в выборе состава, обладающего высокоплотными, высокотемпературными продуктами горения, а также достаточной чувствительностью к ударно-волновому инициированию.

Для исследования влияния состава порошковой системы W-ПТФЭ-Al на температуру и скорость горения, а также чувствительность к ударно-волновому инициированию, были проведены численные расчеты продуктов, температуры горения и эксперименты по горению, и ударно-волновому инициированию порошковой системы.

На основе численных расчетов было определено оптимальное соотношение вольфрама к ПТФЭ (4:1). Таким образом, для дальнейших исследований были использованы следующие составы: № 1 – 76%W-19%ПТФЭ-5%Al; № 2 – 72%W-18%ПТФЭ-10%Al; № 3 – 64%W-16%ПТФЭ-20%Al; № 4 – 56%W-16%ПТФЭ-30%Al. При этом, оптимальное содержание алюминия подбиралось экспериментальным путем. Было показано, что данные составы характеризуются высоким тепловыделением и малым периодом индукции, что обуславливает быстрое образование конечных продуктов. Необходимо отметить, что состав № 1 не способен к самоподдерживающейся экзотермической реакции без предварительного подогрева (до 250 °С). Скорость горения в аргоне составила 1,8; 2,5; 5; 2,5 мм/с, температура – 2000; 1900; 1500; 1400 °С, а в вакууме – 0,2; 0,3; 0,6; 0,2 мм/с, температура – 1000 °С.

Установлено, что при ударно-волновом инициировании наибольшей чувствительностью и полнотой реакции обладают составы с 10 и 20 % Al. Данные составы являются привлекательными для их использования в качестве перспективных реакционных материалов [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00640-А

[1] Chen C., Tang E., Zhu W., Han Y., Gao Q. *Exp. Thermal Fluid Sci.* Vol. 116, 2020, P. 110132.

[2] Saikov I. V., Seropyan S. A., Saikova G. R. and others// *Dokl. Phys. Chem.* 2020, Vol. 492, № 1, P. 1–4.

Теоретическое изучение эволюции внутривалентных вакансий в катион-радикалах пиррола, фурана, тиофена и пиридина в водном окружении

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

1. ИГУ, Иркутск
2. ИрИХ СО РАН, Иркутск

Внутривалентная ионизация молекул приводит к формированию высоковозбужденных катионных состояний с большим запасом энергии, высвобождение которой может инициировать множество вторичных процессов. Например, в случае, когда энергия образования внутренней вакансии выше, чем потенциал двукратной ионизации, система может перейти в двукратно ионизованное состояние с испусканием электрона. Образование второй вакансии, локализованной на том же фрагменте, что и первая, соответствует Оже распаду. Отрыв второго электрона от соседней молекулы с образованием двух катионов соответствует так называемому межмолекулярному кулоновскому распаду (ICD, Intermolecular Coulombic decay) [1].

Для комплексов пиррола, фурана, тиофена и пиридина с одной молекулой воды теоретически оценена энергетическая возможность распада высоковозбужденных катион-радикальных состояний с образованием дикатиона. Расчеты выполнены с использованием методов ADC для функций Грина и связанных кластеров. Классификация каналов распада проведена на основании анализа локализации вакансий в начальных и конечных состояниях. Показано, что катионные состояния с внутривалентными вакансиями на молекуле воды эволюционируют через канал ICD с ионизацией соседней гетероциклической молекулы. Природа низшего дикатионного состояния, образующегося при эволюции внутривалентной вакансии на гетероциклической молекуле, зависит от исходной ориентации воды. Когда вода ориентирована кислородом по одному из протонов гетероцикла и, соответственно, является донором электронной плотности, она экранирует положительные заряды на гетероцикле, вследствие чего низшим оказывается дикатионное состояние типа гетероцикл⁺⁺-вода, т.е., предпочтителен распад по сценарию Оже. В случае, когда вода ориентирована протоном по гетероатому или по π -системе, т.е., не может экранировать положительный заряд соседней молекулы, предпочтительной является эволюция вакансии гетероцикла через канал ICD с образованием системы типа гетероцикл⁺-вода⁺.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-03-00947.

1. T. Jahnke et al., Chem. Rev. 120, 11295–11369 (2020).

Активность нанокристаллических цеолитов ZnZSM-5 в конверсии диметилового эфира в углеводороды: влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Матиева З.М.
ИНХС РАН, Москва

В последние годы значительный интерес представляют нанокристаллические цеолиты ZSM-5. Использование таких цеолитов улучшает массоперенос (более короткий путь диффузии через кристалл), и снижает коксообразование. Существует две основные стратегии получения нанокристаллических цеолитов ZSM-5: синтетический способ, и пост-обработка. Среди синтетических способов получения нанокристаллических цеолитов ZSM-5 наиболее востребованным является способ “seed-induced”. Одним из наиболее удобных способов получения нанокристаллических цеолитов с помощью пост-обработки является ультразвуковая обработка цеолита (УЗО).

Ранее было изучено влияние способа введения катионов цинка в состав нанокристаллического цеолита ZSM-5 и его содержания на физико-химические и каталитические свойства ZnZSM-5 в превращение диметилового эфира (ДМЭ) в смесь синтетических жидких углеводородов.

В работе использовались нанокристаллические цеолиты (50-100 нм) структурного типа MFI (ZnAlNZ5), полученные при помощи “seed induced”, с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, 50, 100$ и с содержанием цинка ~2 мас. %, который вводился на стадии синтеза цеолита *in situ*, а также нанокристаллические цеолиты ZnCBV (100-400 нм) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 55, 80$, полученные при помощи УЗО промышленных цеолитов марки CBV (Zeolyst Inc.) с содержанием Zn ~2 мас. %, введенным методом ионного обмена (ZnCBV-УЗО). Конверсию ДМЭ проводили в микропилотной проточно-циркуляционной установке при температуре 340°C, давлении 10 МПа и весовой скорости по ДМЭ 2.7 ч⁻¹ в среде водорода и синтез-газа.

Показано, что при увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах ZnAlNZ5 и ZnCBV-УЗО селективность по жидким углеводородам увеличивается (от 80.5 до 85.5 и от 81 до 86 мас. %, соответственно) как в среде водорода, так и в среде синтез-газа. На углеводородный состав полученного продукта оказывают влияние кислотные характеристики цеолитов. Так, наибольшее содержание ароматических углеводородов (23.3 мас. %) в составе полученного продукта отмечено для катализатора ZnAlNZ5(100), который обладает наибольшей долей сильных кислотных центров. Катализатор ZnCBV(80), обладающий большой долей средних кислотных центров, показал наибольшее содержание изо-парафинов (79.8 мас. %) в составе продукта.

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

Многоуровневое моделирование физико-химических свойств сетчатых эластомеров

Соловьев М.Е.¹, Раухваргер А.Б.¹, Иржак В.И.²

1. ЯГТУ, г. Ярославль
2. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Эксплуатационные свойства изделий из эластомерных нанокомпозитов определяются их структурой и формируются в результате физико-химических процессов, протекающих при их изготовлении и эксплуатации. Пространственно-временные масштабы данных процессов простираются более чем на 20 десятичных порядков по шкале времени и 10 десятичных порядков по пространственным переменным. В связи с этим для изучения данных систем целесообразно использование парадигмы многоуровневого (многомасштабного) моделирования.

В настоящем докладе обобщены работы авторов по использованию этой методологии при моделировании упруго-прочностных свойств эластомерных нанокомпозитов. На основании квантово-химических расчетов и молекулярно-динамического моделирования вычисляются параметры радикальных реакций, протекающих в процессе формирования эластомерной сетки и ее последующей термо-механической деструкции при эксплуатации изделия [1-3]. Вычисленные параметры используются в соответствующих системах кинетических уравнений, описывающих данные реакции и в уравнении состояния эластомерной сетки. Данные уравнения применяются в континуальных моделях изделия для описания пространственного распределения параметров уравнений состояния, на основе которых осуществляется прогнозирование эксплуатационных свойств изделия.

Литература

1. Соловьев М.Е., Шумилов И.В. Квантово-химическое исследование разрушения молекул низкомолекулярных аналогов звеньев цис- и транс-полиизопрена при растяжении за концевые атомы // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1921-1924.
2. Новикова А.А., Соловьев М.Е. Квантово-химическое исследование реакций окисления в ненасыщенных углеводородах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 7. С. 14-20.
3. Соловьев М.М., Туров Б.С., Соловьев М.Е., Абрамова Т.Е., Минеева Н.С. Компьютерное моделирование динамики сшитых эпоксицианированных олигобутадиенов различной микроструктуры // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 926-931.

МСр – функционализация дефектов на графене (M=Fe, Co, Cr, V, Ni)

Суханова Е.В., Квашинин Д.Г., Попов З.И.
ИБХФ РАН

Из широкого спектра известных двумерных материалов графен [1] все еще представляет интерес благодаря своим уникальным характеристикам и множеству возможных применений.

Управление свойствами графена возможно как при помощи создания стабильных дефектов в его структуре, так и при помощи молекулярной функционализации, которая является мощным инструментом для контролируемого изменения свойства наноматериалов согласно заданным целям [2]. Комбинация этих двух подходов призвана значительно упростить манипуляцию свойствами графена, так как уже известно, что на поверхности графена могут встречаться различные дефекты (вакансии, дивакансии, дефекты Стоуна-Уэйлса и др. [3]), многие из которых приводят к появлению пятиугольников в структуре наноматериала. По этому актуальной представляется задача функционализации поверхности графена производными металлоценов – МСр, состоящими из радикала циклопентадиенила и атома металла, а также изучение уникальных эффектов, возникающих в подобных системах, поскольку известно, что молекулы металлоценов характеризуются высокой стабильностью, а также интересными физико-химическими свойствами и перспективностью для катализа, так как содержат в своей структуре атом металла способных изменять свою степень окисления [4].

В представленной работе было проведено теоретическое исследование влияния функционализации поверхностей чистого и дефектного графена металлоценоподобными структурами, содержащими различные атомы переходных металлов (Fe, Co, Cr, Ni, V), на физико-химические свойства монослоя. Квантово-механические расчеты были выполнены с помощью метода функционала электронной плотности (DFT), реализованного в программном пакете VASP [3].

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 21-73-20183.

1. Geim A.K., Grigorieva I.V. Nature. 2013. Vol. 499, № 7459. P. 419–425.
2. Zhang X. et al. Advanced Materials. Wiley Online Library, 2016. Vol. 28, № 47. P. 10409–10442.
3. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V. ACS nano. ACS Publications, 2011. Vol. 5, № 1. P. 26–41.
4. Zhang X., Zhao X., Liu Y. The Journal of Physical Chemistry C. ACS Publications, 2016. Vol. 120, № 39. P. 22710–22717.

Строение, физико-химические свойства и особенности растворимости водорастворимых производных эндоэдральных металлофуллеренов редкоземельных элементов и их прекурсоров

Суясова М.В.^{1,2}, Седов В.П.¹, Орлова Д.Н.¹, Иванов А.В.², Лютова Ж.Б.^{1,3},
Титова А.В.¹, Рябоконт И.С.¹, Шабунина А.В.¹, Борисенкова А.А.^{1,3}

1. НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ, Гатчина
2. ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург
3. Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Эндометаллофуллерены (ЭМФ) лантаноидов активно востребованы как объекты фундаментальных исследований с высоким потенциалом применений для биомедицины, электроники, информационных технологий, в сфере комплексного обеспечения безопасности, снижения рисков и последствий чрезвычайных ситуаций. Так, эндометаллофуллерены гадолиния могут одновременно служить для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, магнитно-резонансной и рентгеновской компьютерной диагностики [1,2]. Становясь водорастворимыми с помощью лигандов, привитых к углеродной оболочке, молекулы ЭМФ способны целевым образом доставлять нужные препараты в область патологии.

Решение этих задач было бы невозможным без развития подходов синтеза таких редких веществ. Авторами предложен и осуществлен продуктивный способ получения водорастворимых производных эндофуллеренов лантаноидов (от празеодима до тулия, атомные номера $Z = 59-69$) в виде полигидроксилированных фуллеренов и комплексов с поливинилпирролидоном [3]. Для синтеза данных образцов были использованы прекурсоры вида $\text{Ln}@C_{2n}$, полученные экстракцией фуллеренсодержащей сажи диметилформамидом с добавлением нескольких десятых объемных процентов гигразин-гидрата. Исследовано строение, физико-химические свойства указанных объектов, особенности растворимости в водных средах, что позволило понять природу структурирования растворов, влияние на неё ряда факторов (концентрации, температуры, pH).

1. O. Naruya, S. Hisanori, Journal Chemistry & Chemical Industry. 10,59(2006).
2. E. V. Iezzi, J. C. Duchamp, et al., Journal Nano Letters. 2, 11 (2002).
3. Седов В. П., Сжогина А. А., Суясова М. В., Шилин В. А. Лебедев В. Т. Способ получения водорастворимых гидроксилированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов. Заявка № 2016137236 от 16.09.2016.

Резонансный захват электронов молекулами бензофурана и его структурными аналогами

Таюпов М.М., Сафронов А.М., Маркова А.В., Рахмеев Р.Г.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Производные фталида являются мономерами для синтеза полиариленфталидов [1], тонкие пленки которых проявляют эффект зарядовой неустойчивости, что приводит к уменьшению их удельного сопротивления на несколько порядков [2]. Это весьма многообещающее явление с точки зрения создания молекулярных электрических переключателей и элементов энергонезависимой памяти. На сегодняшний день считается, что переход полимерной пленки в высокопроводящее состояние связан с тенденцией мономерного соединения к раскрытию пятичленного цикла [3]. Позднее аналогичный эффект наблюдался так же и для соединений со схожей структурой, но имеющих на этой позиции шестичленный цикл [4].

В представленной работе продолжены исследования резонансного захвата медленных (0–15 eV) электронов молекулами, имеющими в своей структуре пятичленный цикл. Данный процесс, в газовой фазе, был рассмотрен для бензофуран-3(Н)-она, 2-кумаранона и 5,6-метилендиокси-1-инданона. Образованные фрагментные отрицательные ионы (ОИ) были рассмотрены масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий интерпретированы с помощью ТФП-расчетов.

Анализ каналов распада молекулярных ОИ на стабильные фрагменты, использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении ТФП, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов и соответствующих им нейтральных фрагментов.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

[1] Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399–418.

[2] Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. Вып. 2. С. 742–745.

[3] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 249–266.

[4] Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А. // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2020. Том 23. № 3, стр. 45-59.

Пластичные неорганические полупроводники

Тверьянович Ю.С.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Показано [1], что пластичность по Мильману всех трех халькогенидов серебра превышает 0.9, что соответствует пластичности элементарных металлов. Столь высокую пластичность трудно объяснить, так как ковалентные связи характеризуются короткодействием и направленностью, а степень ковалентности связей серебро-халькоген по Полингу более 90%. Объяснение этого феномена [1,2] основано на представлении об одновременном сосуществовании в этих соединениях двух систем межатомных взаимодействий: направленных ковалентных серебро-халькоген и ненаправленных металлофильных серебро-серебро, которые и обеспечивают пластичность соединений. Учитывая то, что высокая пластичность обусловлена не спецификой кристаллической структуры, а особенностями межатомного взаимодействия, следует также ожидать повышения пластичности халькогенидных стекол при введении в их состав халькогенидов серебра. Такие стекла, благодаря способности к релаксации механических напряжений, будут представлять интерес, например, для волоконной оптики и для создания сред записи информации на фазовых переходах.

В докладе приводятся результаты исследования ряда кристаллических неорганических полупроводников на основе халькогенидов серебра и золота и халькогенидных стекол с повышенной пластичностью. Помимо их функциональных свойств особое внимание уделено параметрам этих материалов, связанным с пластичностью, их анализу с целью дополнительного подтверждения сформулированной выше концепции двух систем межатомных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 20-03-00185
Измерения проведены в Научном парке СПбГУ: ОЛМИВ, РДМИ, ТКМИ и ЦДФММФиН

1. Yu. S. Tveryanovich, T. R. Fazletdinov, A. S. Tverjanovich, Yu. A. Fadin, A. B. Nikolskii. Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity. // *Russian Journal of General Chemistry*. (2020) V.90, N11, pp. 2203–2204; DOI: 10.1134/S1070363220110304
2. Evarestov R.A, Panin A.I, Tverjanovich Y.S. Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. *Journal of Computational Chemistry*. (2021) V. 42, Issue 4, pp. 242-247. DOI: 10.1002/jcc.26451.

Фотохимические превращения в ряду иминоцимантронов

Телегина Л.Н., Келбышева Е.С.
ИНЭОС РАН, Москва

Поиск новых соединений, способных изменять свои свойства и реакционную способность под действием внешних факторов, является одной из задач современной химии для создания молекулярных устройств, переключателей и хемосенсоров. Одним из методов кардинального изменения спектральных, структурных и химических свойств комплексов является фотохимическое замещение лиганда у атома переходного металла. В ряду производных цимантрена (циклопентадиенил-марганецтрикарбонил) фотохимическая потеря CO проходит через интермедиат с 16e марганцем, который стабилизируется за счет образования связи с донорной группой. При этом наблюдаются сильные изменения спектральных и оптических свойств.

С целью изучения возможности варьирования свойств при фотолизе цимантренильных производных нами был получен ряд иминоцимантронов (Рис. 1).

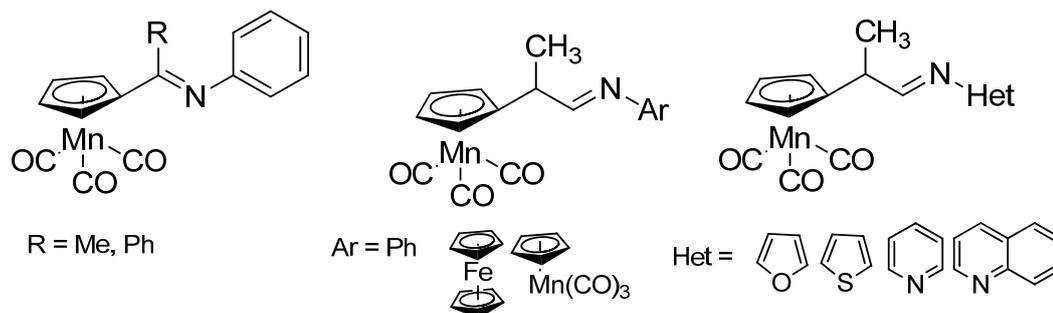


Рисунок 1. Серия иминоцимантронов.

Мониторинг фотолиза иминоцимантронов был проведен с помощью методов ИК, ЯМР и УФ спектроскопии в бензоле, ацетонитриле и смеси бензол : ацетонитрил. Было установлено, что в бензоле после отрыва CO лиганда образуются 4- или 5-членные хелаты со связью Mn-N иминогруппы. В закрытой системе в присутствии CO лиганда наблюдается обратная темновая реакция с образованием трикарбонильного комплекса, скорость которой зависит от природы заместителей при иминогруппе и размера хелатного цикла. В ацетонитриле и смеси бензол : ацетонитрил после облучения происходит замена иминогруппы при атоме Mn на ацетонитрильный лиганд, кинетика этого процесса тоже была детально изучена. При этом стоит отметить, что наблюдаются сильные изменения спектральных и оптических свойств при изменении лигандного окружения у марганца в иминоцимантренах. Таким образом, было показано, что иминогруппа может образовывать полулабильные хелаты с Mn и на основе этих соединений могут быть созданы хемосенсоры.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования.

Термическая конверсия газообразных продуктов пиролиза полиэтилена, пропилена и автомобильных шин

*Тереза А.М.¹, Агафонов Г.Л.¹, Андержанов Э.К.¹, Михалкин В.Н.²,
Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва.
2. АГПС МЧС РФ, Москва

Термическая конверсия (ТК) газообразных продуктов пиролиза (ГПП) различных бытовых, коммунальных и каучук содержащих отходов является одной из фаз сложного процесса утилизации различных углеродсодержащих соединений. Получение на основе ТК ГПП отходов ценного углеводородного сырья обоснованно рациональным подходом с позиций экологической и энергетической целесообразности. В представленной работе посредством численного моделирования рассмотрена ТК ГПП автомобильных шин, полиэтилена и полипропилена, как наиболее распространенных отходов. Расчеты проводились с помощью программного модуля CHEMKIN III при условиях $V = \text{constant}$. Диапазон температуры составил от 600 К до 1400 К при начальном давлении 1 атм. Расчеты показали, что различные детальные кинетические механизмы (ДКМ) предсказывают одинаковые тенденции в увеличении концентраций метана и водорода, с одновременной убылью углеводородов C_2+ . Установлено, что важную роль в ТК играют реакции с участием C_4+ , несмотря на малое присутствие углеводородов этой группы в ГПП полиэтилена, пропилена и автомобильных шин. Определены условия термоэффективности процесса ТК ГПП исследуемых отходов. Показано, что с ростом температуры процесс ТК становится термонеutralным. Обнаружено, что в результате ТК формируются вторичные продукты преимущественно в виде ароматических углеводородов C_6+ . При этом различные ДКМ предсказывают отличающиеся по составу наборы вторичных углеводородов

Иттербийсодержащие жидкие активные среды лазеров с диодной накачкой

Тихонов Г.В., Серегина Е.А., Серегин А.А., Подкопаев А.В.
АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск

Для создания мультикиловатных высокоэнергетичных прокачных лазеров с диодной накачкой требуются эффективные жидкие активные среды.

На основе неорганических апротонных растворителей POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и CCl_4 синтезированы лазерные жидкости, активированные Yb^{3+} . Рассмотрено влияние растворителя, кислоты Льюиса, активатора, исходного соединения Yb(III) , способа и времени синтеза и других факторов на спектрально-люминесцентные и лазерные характеристики приготовленных жидкостей.

С каждым из растворителей впервые приготовлены лазерно-активные жидкости с BCl_3 в качестве кислоты Льюиса с концентрацией $[\text{Yb}^{3+}] > 0.1$ моль/л и с люминесцентным временем жизни возбуждённого состояния Yb^{3+} $\tau > 0.7$ мс.

Сечение усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} при одинаковых условиях диодной накачки лазерных жидкостей возрастает в ряду $\text{POCl}_3\text{-Zr(Sn)Cl}_4\text{-Yb}^{3+} < < \text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+} < \text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+} \approx \text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$.

Впервые получена генерация лазерного излучения в жидких средах, активированных Yb^{3+} . Оптический КПД иттербийсодержащего лазера с продольной диодной накачкой возрастает с увеличением мощности накачки, зависит от состава жидкой активной среды, хорошо коррелирует с сечением усиления $\sigma_g(\lambda)$ и достигает наибольшего значения в лазерных жидкостях $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$.

Таким образом, подтверждены выводы спектрально-люминесцентных исследований о перспективности использования иттербийсодержащих жидкостей в качестве активных сред мощных прокачных лазеров с диодной накачкой и с расходимостью лазерного излучения близкой к дифракционной [1].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (проект № 19-43-400004).

[1] *Серегина Е.А., Серегин А.А., Тихонов Г.В.* // Опт. и спектр. 2021.

Изучение фототермического действия солнечного излучения на перовскитные тонкопленочные структуры

Травкин В.В.^{1,2}, Федосеев А.Н.¹, Никитин И.А.²

1. ИФМ РАН, Нижний Новгород

2. ИГХТУ, Иваново

К 2021 году эффективность фотопреобразования в солнечных элементах на основе гибридных металл-галидных соединений со структурой перовскита уже превысила 25% [1]. Однако, препятствием к широкому применению в фотовольтаике является неустойчивость их объёмных фаз к фототермическому [2] и электрополевому [3] воздействию, проявляющаяся при временах эксплуатации от 100 часов и более.

В данной работе исследовалось влияние длительного воздействия солнечного излучения различной мощности на: а) фазовый/химический состав; б) оптические и фотоэлектрические свойства вакуумно-осажденных перовскитных тонкопленочных структур; и в) накопление/диссипацию тепловой энергии в них.

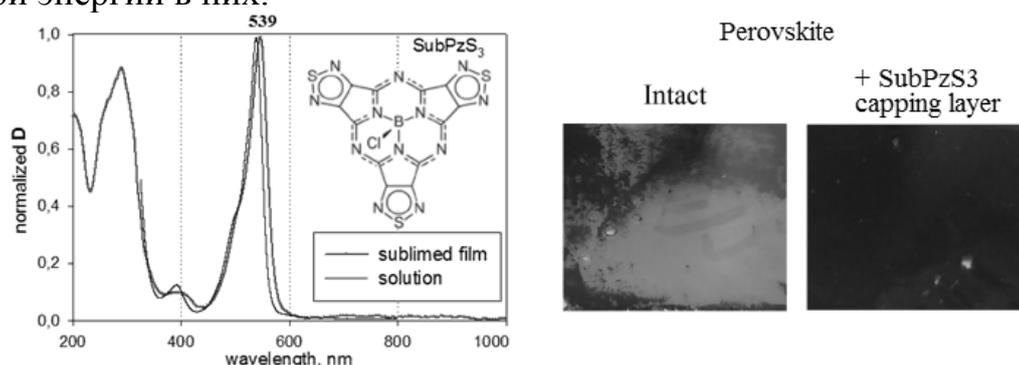


Рис. 1. Электронные спектры поглощения субпорфиразина SubPzS₃ (слева), и фотографии образцов, облученных симулированным солнечным светом в течение 12 часов (справа).

Обнаружено, что:

- 1) Внедрение молекулярного слоя, селективно поглощающего в области длин волн ответственной за фотолиз перовскита, стабилизирует фазовый состав слоя перовскита в фотовольтаической структуре при длительной экспозиции (Рис. 1).
- 2) Излучение мощностью ≤ 120 мВт/см² не разогревает образец выше температуры, критической для стабильности перовскитной фазы вследствие диссипации в окружающую среду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-38-70123.

[1] J. Jeong et al, Nature. 592 (2021) 381.

[2] Bang, S.M. et al, ACS Energy Lett. 5 (2020) 1198.

[3] Drozdov M.N. et al, Adv. Mater. Interfaces. 6 (2019) 1900364.

Возвратно-поступательные броуновские фотомоторы типа «гость-хозяин»

Розенбаум В.М.¹, Дехтярь М.Л.², Шапочкина И.В.³, Иким М.И.⁴, Громов В.Ф.⁴, Герасимов Г.Н.⁴, Трахтенберг Л.И.⁴

1. Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев
2. Институт органической химии НАН Украины, Киев
3. Белорусский государственный университет, Минск
4. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Установлены общие принципы функционирования управляемых светом молекулярных машин с различными потенциальными энергиями броуновской частицы в силовом поле окружения в основном и возбужденном состояниях. Оптико-механическая связь временных зависимостей заселенности фотовозбужденного состояния частицы и ее координаты описывается в рамках теории, построенной для возвратно-поступательного броуновского фотомотора, состоящего из молекул красителя-гостя и кавитанда-хозяина и приводимого в действие лазерными импульсами. Рассчитаны временные зависимости спектроскопических и механических характеристик в приближении параболических потенциальных профилей основного и возбужденного состояний. Показано, что зависимость средней скорости возвратно-поступательного движения от периода следования сверхкоротких лазерных импульсов является немонотонной функцией с максимумом, определяющим оптимальный режим работы молекулярной машины. Время жизни флуоресценции полностью втянутого в кавитанд красителя существенно увеличивается, в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Представленные в работе аналитические соотношения между механическими и оптическими характеристиками рассматриваемых возвратно-поступательных молекулярных машин открывают широкие возможности для управления их движением, а также наблюдаемой для них флуоресценцией.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (регистрационный номер АААА-А18-118012390045-2) и поддержана РФФИ (21-57-52006 МНТ_a и 20-57-00007_Bel_a) и БРФФИ (Ф20Р-032).

Термодинамические свойства ибупрофена

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

1. ТвГМУ, Тверь,
2. Университет г. Росток, Росток (ФРГ),
3. ТвГУ, Тверь

Экспериментальное определение физико-химических свойств многоатомных веществ крайне затратно. Поэтому сейчас всё большее внимание обращают на себя расчётные методы квантовой химии.

Квантовохимическое моделирование состоит из нескольких шагов. На первом из них проводится конформационный анализ – генерация структур конформеров и поиск их равновесного строения. На следующем - отбор конформеров, мольные доли которых требуют учета парциальных свойств в свойстве вещества. Потом проводят расчет полной электронной энергии отобранных конформеров (моделирование осуществляется в приближении разделения движений). Далее получают колебательный спектр каждого конформера в гармоническом и ангармоническом приближениях, находят потенциальные функции внутреннего вращения, его спектр и вклад внутреннего вращения в парциальные свойства. И на последнем шаге вычисляют термодинамические функции вещества.

Конформационный анализ ибупрофена был проведен в рамках молекулярной механики с помощью силового поля MMFF94. Изначально было сгенерировано 14 структур. Далее в программе GAUSSIAN 09 каждая структура последовательно оптимизировалась методами HF/3-21G* и B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f. Для всех неконцевых связей были получены потенциальные функции внутреннего вращения и в каждом локальном минимуме с помощью B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d 10f были вычислены частоты гармонических колебаний. В результате из 32 возможных гипотетических структур было отобрано 17 ротамеров, лежащих в пределах 20 кДж/моль.

Опираясь на экспериментальные данные (ИК и КР спектры) и расчётные гармонические частоты, была получена аппроксимационная кривая "ангармоническая частота – гармоническая частота". Гармонические частоты всех конформеров были скорректированы с помощью данной зависимости и найдены ангармонические колебательные спектры. Далее в рамках ангармонического приближения были вычислены парциальные термодинамические функции и мольные доли изомеров в зависимости от температуры. По полученным данным в ангармоническом приближении рассчитаны термодинамические свойства ибупрофена в газовой фазе в широком температурном интервале.

Триболюминесценция сульфата европия в атмосфере смеси пропилена с инертными газами

Емышаев И.В., Тухбатуллин А.А., Якупова С.М., Шарипов Г.Л.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

В предыдущих работах нами сообщалось о возможности регистрации свечения радикалов CN и C_2 во время триболюминесценции (ТЛ, свечение при трении кристаллических тел) солей лантанидов в атмосфере метана, ацетилен, этана, пропана и бутана [1, 2]. На основе полученных результатов была заложена идея использования триболюминесценции для определения углеводородных газов в окружающей атмосфере. В связи с этим возникает необходимость исследования ТЛ различных кристаллов в атмосфере более широкого круга углеводородных газов, а также их смесей с другими газами. В настоящей работе исследована ТЛ кристаллов сульфата европия в атмосфере пропилена (C_3H_6) и его смеси с инертными газами (Ne , Ar).

Во время механического воздействия на кристаллы $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ в атмосфере C_3H_6 наблюдается практически полное подавление свечения молекулярного азота (газовая компонента спектра ТЛ) и иона Eu^{3+} (твёрдотельная компонента спектра ТЛ). При ТЛ сульфата европия в атмосфере смеси пропилена с неоном или аргоном в спектрах ТЛ дополнительно регистрируется свечение атомов инертных газов и радикалов (CN , C_2). При содержании C_3H_6 в смеси более 30% наблюдается полное тушение линий атомов инертных газов. Обнаружено увеличение интенсивности полос CN/C_2 радикалов при содержании пропилена 2-6 % в смеси с аргоном или неоном. Увеличение интенсивности свечения радикалов CN/C_2 в ходе триболюминесценции в атмосфере смесей пропилена с инертными газами, как было показано ранее для ТЛ смеси инертных газов с некоторыми углеводородными газами [1, 2], связано с улучшением электрофизических свойств. По-видимому, данные соотношения смеси пропилена с инертным газом приводит к снижению пробивного напряжения, следствием этого увеличивается количество разрядов и наблюдается рост интенсивности полос CN/C_2 радикалов.

1. Sharipov G.L. et al. // J. Lumin. 2016. V. 173. P. 127.
2. Tukhbatullin A.A. et al. // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 335.

Одностадийный синтез керамического каталитического конвертера состава [Re,W]/ α -Al₂O₃ для дегидрирования этилбензола в стирол

Уваров В.И., Капустин Р.Д., Кириллов А.О
ИСМАН, г. Черноголовка

В промышленности 90% стирола получают дегидрированием этилбензола в присутствии паров воды [1]. Синтез стирола, как правило, сопровождается большим количеством побочных реакций с образованием газообразных продуктов превращения этилбензола, таких как толуол, бензол, этан, метан и оксиды углерода. Взаимодействие газов между собой является главной проблемой, поскольку приводит к синтезу большого количества разнообразных токсичных веществ [2].

Целью настоящей работы являлась разработка научных основ создания эффективной одностадийной технологии синтеза пористого керамического материала с одновременным приданием ему высоких каталитических свойств для дегидрирования этилбензола в стирол.

Поскольку каталитические процессы происходят на внутренней поверхности пор, то, прежде всего, были оценены наиболее эффективные макро- и микроструктурные параметры пористого материала для наиболее эффективного дегидрирования этилбензола. Оценка требуемого размера пор производилась на основе аналитических расчётов длины свободного пробега молекул дегидрируемого субстрата (этилбензол/пары воды).

В результате исследований синтезирован пористый керамический каталитический конвертер на основе крупнодисперсного порошкового заполнителя α -Al₂O₃ с ультрадисперсными упрочняющими связками состава MgO+SiC+SiO₂ и каталитически-активными компонентами Re₂O₇ и WO₃ до 4% по массе. Применялось двустороннее прессование исходной смеси при давлении от 70 до 90 МПа с последующим спеканием образцов при температурах от 1200°C до 1400°C.

Керамические каталитические конвертеры обладают открытой пористостью около 40%, и размером пор от 0,5 до 1 мкм.

Достигнута высокая селективность по стиrolу порядка 30 %, наблюдаемая в широком диапазоне температур от 600 °C до 700 °C, при этом производительность по стиrolу максимальна и превышает 30 г/(ч×дм³) в диапазоне температур от 650 °C до 700 °C. Степень зауглероженности катализатора за время эксперимента (6 ч), определённая весовым методом, не превышала 0.31 мас. %.

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант №17-13-01270-П)

Литература:

1. Chen, S. S. (2005). Styrene. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, <https://doi.org/10.1002/0471740039.vec2401>
2. Miller, R. R., Newhook, R., & Poole, A. (1994). Styrene production, use, and human exposure. Critical Reviews in Toxicology, 24(sup1), S1-S10, <https://doi.org/10.3109/10408449409020137>

Кинетика многостадийного межмолекулярного переноса заряда в жидкости: математические модели и методы компьютерного моделирования

Феськов С.В., Хохлова С.С., Юданов В.В.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

В докладе рассматриваются вопросы математического и численного моделирования многостадийных бимолекулярных реакций, важную роль в которых играет диффузионная подвижность молекул-реактивов в жидкой среде. Основное внимание уделяется реакциям фотоиндуцированного межмолекулярного переноса заряда, протекающим на пикосекундных и наносекундных временах. Наблюдаемые в этих реакциях магнитные эффекты обусловлены чувствительностью электронного переноса к спиновому состоянию реагентов, и связаны с эволюцией этого состояния в ходе диффузионных встреч реагентов в жидкости.

Основной задачей данного исследования является разработка методов численного моделирования фотореакций, учитывающих как пространственные перемещения реагентов, так и многостадийные (многоканальные) физико-химические процессы в отдельных молекулах и столкновительных комплексах. Для описания этих процессов нами используется математический аппарат теории встреч (encounter theory), динамика спиновых степеней свободы рассматривается в рамках гамильтоновой когерентной модели.

В работе предложены алгоритмы численного решения модельных уравнений на основе техники расщепления по элементарным процессам. Представлен алгоритм расчета квантового пропагатора системы в рамках схемы Троттера-Сузуки. Разработаны программные средства, предназначенные для численного моделирования многостадийных фотореакций в рамках предложенных подходов. Представлена структура программного пакета, проведено тестирование. Численное исследование фотореакции с участием 9,10-диметилантрацена и 1,3-дицианобензола в растворе ацетонитрила показало, что учет когерентной эволюции спинов в рамках СТВ и Δg -механизмов дает корректное количественное описание наблюдаемой в экспериментах кинетики накопления и распада ионных пар и триплетных молекул флуорофора. В докладе анализируются профили пространственных распределений реагентов на этапах разделения и рекомбинации зарядов, а также влияние сильного (насыщающего) магнитного поля на выход триплетных продуктов рекомбинации. Исследуется явление подавления выхода триплетных продуктов при одновременной работе СТВ и Δg -механизмов в умеренных магнитных полях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области (проект №19-47-340020 p_a).

Субструктурный подход к оценке стабильности высших фуллеренов

Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Развиваемый субструктурный подход моделирования фуллеренов [1,2] позволяет получить предполагаемую структурную формулу молекул фуллеренов и таким образом выявить особенности их электронного строения, влияющие на их стабильность/нестабильность. Полученные результаты показали определяющую роль структуры молекул исходных фуллеренов в формировании структуры их производных. Проведен анализ литературных данных (как расчетных, так и экспериментальных) по производным фуллеренов - эндоэдральным фуллеренам с атомом(и) внутри фуллереновой клетки и экзоэдральным фуллеренам, адденды в которых ковалентно связаны снаружи с молекулой фуллерена. Развиваемый подход оказался полезным для анализа их структур, в частности анализа положения эндоатомов внутри эндоэдральных производных и определения наиболее реакционноспособных субструктур фуллереновой сферы экзоэдральных производных.

Показано, что наиболее важной особенностью эндоэдральных фуллеренов оказалось то, что в виде них стабилизируются даже те фуллерены, которые не могут быть получены как собственно фуллерены, в т.ч. и фуллерены, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов. Отдельно обсуждается возможность стабилизации радикал-фуллеренов путем образования полимерных форм.

Обсуждены практические и прогностические возможности использования развиваемого субструктурного подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов. М.: Изд-во Российской академии наук, 2019. – 212 с.
2. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. Substructural approach for assessing the stability of higher fullerenes. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, 22 (7). – 3760.

Моделирование формы полос поглощения зеленых и желтых флуоресцентных белков методами квантовой химии и искусственного интеллекта

Мулашкин Ф.Д.¹, Захарова Т.М.¹, Хренова М.Г.^{1,2}

1. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва
2. ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва

Палитра флуоресцентных белков со структурой бета-бочонка охватывает весь видимый диапазон и ближнюю ИК области спектра. Первым экспериментально изученным представителем был зеленый флуоресцентный белок. Введение точечных замен позволило расширить палитру, в частности, привело к появлению желтых флуоресцентных белков. Рентгеноструктурный анализ позволил определить, что введение ароматических аминокислот приводит к появлению стекинг-взаимодействий с хромофором, что смещает полосы поглощения и флуоресценции в длинноволновую область. В предыдущих работах мы показали на модельных системах комплексов хромофоров с ароматическими соединениями, что энергия электронного перехода определяется величиной вариации дипольного момента, равной произведению разности электронных плотностей основного и первого возбужденного электронных состояний и расстояния между центрами масс положительной и отрицательной областей разности электронной плотности. В данной работе мы выбрали набор реальных систем – зеленые и желтые флуоресцентные белки, содержащие одинаковый хромофор в разном аминокислотном окружении. Мы применили метод молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики для построения молекулярно-динамической траектории длиной 10 пс с шагом интегрирования 1 фс для каждого белка. Далее в 200 точках (через каждые 50 фс) рассчитывалась вариация дипольного момента нестационарным методом функционала электронной плотности. По этим точкам проводилось обучение нейронной сети для последующего расчёта вариации дипольного момента во всех остальных точках траектории. Массив из 10 000 значений использовался для построения формы спектральной полосы. Рассчитанные полосы поглощения соответствуют экспериментально наблюдаемым. Относительные положения максимумов полос поглощения для рассматриваемого набора белков находятся в соответствии с экспериментальными данными. Также предложенная модель описывает экспериментально наблюдаемые основной пик и плечо.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-13-01051).

Молекулярные механизмы гидролиза имипенема металло- β -лактамазами NDM-1 и L1: сходства и различия

Кривицкая А.В.¹, Хренова М.Г.^{1,2}

1. ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва
2. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Борьба с бактериальной резистентностью к β -лактамным антибиотикам является актуальной задачей. Один из механизмов связан с инактивацией бактериальными ферментами β -лактамазами β -лактамных антибиотиков в ходе реакции гидролиза. Реакция инициируется нуклеофильной атакой каталитического гидроксид-аниона на карбонильный углерод β -лактамного кольца, что в дальнейшем приводит к разрыву связи углерод-азот и необратимой инактивации антибактериального средства. В частности, такую реакцию проводят металло- β -лактамазы L1 и NDM-1. В данной работе рассмотрена реакция гидролиза антибиотика имипенема из класса карбапенемов металло- β -лактамазами этими ферментами. Из экспериментальных данных известно, что конечным продуктом для обоих ферментов является протонированный по углероду R изомер имипенема, который с течением времени эимеризуется в S изомер. Остается неясным образуется ли C-протонированный продукт в активном центре или в результате быстрой таутомеризации в растворе из N-протонированного продукта. Рассчитанные комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики профили химической реакции демонстрируют, что в случае NDM-1 имеет место образование S изомера C-протонированного продукта, но предпочтительным продуктом гидролиза обоих ферментов является N продукт. Образование C-протонированного продукта в NDM-1 объясняется наличием альтернативного канала протонирования, в L1 этот канал перекрыт остатком Pro226. Дальнейшее исследование молекулярной динамики N-протонированного имипенема в растворе показало, что предпочтительной конформацией является конформация для таутомеризации в R положение. Более того, молекулярная динамика C-протонированных продуктов продемонстрировала предпочтительную эимеризацию R в S, что согласуется с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 18-74-10056).

Измерение и численное моделирование тока насыщения в предварительно перемешанных пламенах метана и этилена

Черепанов А.В.^{1,2}, Герасимов И.Е.², Князьков Д.А.^{1,2}

1. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Изучение токов, возникающих при приложении внешнего электрического поля в пламенах, имеет большое практическое значение, например, для разработки систем управления горением с использованием детекторов пламени. Образование заряженных частиц в бедных и оклостехиометрических пламенах углеводородов происходит, в основном, благодаря реакции хемионизации: $\text{CH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}^+ + \text{e}^-$. Кроме того, в богатых горючим пламенах, считается, хемионизация также может происходить по реакции $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{e}^-$. Если к одномерному пламени предварительно перемешанной смеси, стабилизированному на плоской горелке, приложить постоянное электрическое поле, то через пламя потечет электрический ток, который с ростом напряженности поля будет расти. При некотором значении напряженности поля ток достигает насыщения. Величина тока насыщения пропорциональна скорости образования заряженных частиц в пламени. Так, измеряя величину тока насыщения, можно судить о процессах ионизации в пламени.

Целью данной работы являлась экспериментальная проверка представленной в литературе химико-кинетической модели горения метана, включающей реакции с заряженными частицами. Для этого экспериментально получены вольт-амперные характеристики пламен предварительно перемешанных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ в широком интервале коэффициентов избытка горючего, стабилизированных на плоской горелке. Определена зависимость тока насыщения от коэффициента избытка горючего в горючей смеси. Внешнее электрическое поле (от 0 до 250 В/см) прикладывалось между горелкой и расположенным над ней плоским электродом.

Проведены численные расчеты химической структуры этих пламен, а также профилей скорости образования основных ионов пламени, используя библиотеки Cantera (v.2.4.0) и детальный механизм реакций, включающий ионную химию. На основе численно полученных данных рассчитано значение максимального тока пламен и сопоставлено с измеренным током насыщения (при $E > 40$ В/см). Установлено, что в богатых пламенах, в том числе сажистых, исследованных углеводородов ионизация происходит, главным образом, только за счет реакции хемионизации $\text{CH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}^+ + \text{e}^-$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00589)

Фотохимическая перегруппировка как подход к управлению скоростью гомолиза алкоксиаминов

Черкасов С.А.^{1,2}, Пархоменко Д.А.¹

1. НИОХ им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Радикальная контролируемая полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов является одним из перспективных и технологичных методов получения узкодисперсных полимеров самой различной и сложной архитектуры. Инициаторами и одновременно контролирующими агентами в данном виде полимеризации выступают алкоксиамины. Данный класс соединений может подвергаться гомолизу, с образованием нитроксильных и алкильных радикалов. Скорость этой реакции крайне важна, поскольку для проведения полимерного синтеза в контролируемом режиме инициация должна протекать существенно быстрее, чем происходит весь процесс. При этом чем ниже энергия активации реакции гомолиза, тем при более низких температурах можно достигать контролируемого характера полимеризации. С другой стороны, алкоксиамин не должен подвергаться гомолизу со значительной скоростью при комнатных температурах, иначе придется создавать дополнительные условия его хранения. Таким образом, основное требование, выдвигаемое к идеальному алкоксиамину-инициатору, звучит немножко парадоксально: он должен быть стабильным при хранении, и при этом лабильным в процессе полимеризации. Решить данную проблему можно путем введения дополнительной стадии «активации» нелабильного алкоксиамина, с образованием другого, более лабильного инициатора. Наиболее оптимальным и технологичным решением является фотоперегруппировка, поскольку для ее осуществления алкоксиамин не нужно греть, помещать его в специальную среду или проводить с ним иные дополнительные манипуляции. В данной работе объектом исследования является алкоксиамин с альдонитронной функциональной группой, которая под действием УФ-излучения превращается в оксазиридиновую. При этом было показано, что претерпевший данную фотоперегруппировку алкоксиамин действительно обладает более низкой энергией активации реакции гомолиза.

В рамках данной работы осуществлено исследование заявленной фотохимической перегруппировки. Определен квантовый выход, методом спектроскопии ЯМР подтверждены структуры образующихся соединений. Для всех исследуемых алкоксиаминов произведена оценка энергии активации реакции гомолиза до и после фотоперегруппировки.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-33-90133.

Сигналы оптической свободной индукции гидроксильного радикала в терагерцовой области.

Чесноков Е.Н.¹, Кубарев В.В.², Красноперов Л.Н.³, Кошляков П.В.¹

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск

3. New Jersey Institute of Technology, Department of Chemistry, Newark, USA

Сигналы оптической свободной индукции (FID) наблюдались на вращательном переходе 83.8 cm^{-1} ($^2\text{P}_{3/2}(J=1) \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}(J=0)$) радикала ОН. Радикалы получали в газофазной реакции



инициируемой импульсом излучения 4-ой гармоники Nd-YAG лазера. Возбуждение ОН на вращательном переходе осуществлялось излучением Новосибирского лазера на свободных электронах (ЛСЭ), представлявшим собой последовательность импульсов длительностью 100 пс с частотой повторения 5.6 МГц. Сигналы регистрировались быстродействующими приемниками на основе диодов Шоттки. Сигнал FID гидроксильного радикала содержал характерную модуляцию на частоте 4.37 GHz, соответствующую дублетной структуре вращательного перехода. Регистрируя одновременно совокупность сигналов FID, возбуждаемых последовательными импульсами (ЛСЭ), оказалось возможным проследить за кинетикой образования радикалов в реакции (1) и последующей их гибели в реакциях рекомбинации.

Подробно исследовано влияние продольного магнитного поля на сигналы FID гидроксильного радикала. Магнитное поле приводило к появлению дополнительной модуляции FID, связанной с Зеемановским расщеплением вращательной линии. Частота дополнительной модуляции $0.639 \pm 0.010 \text{ МГц/Г}$. Кроме того в магнитном поле возникал эффект вращения плоскости поляризации излучения FID, связанный с различием частот перехода для право-круговой и лево-круговой поляризации. Угол поворота поляризации FID зависит от времени, прошедшего после возбуждения вращательного перехода, причем эта зависимость оказалась немонотонной. Вначале плоскость поляризации поворачивалась на небольшой угол, порядка $10 - 20^\circ$, затем поляризация возвращалась к первоначальному состоянию и далее продолжала почти равномерно вращаться в противоположном направлении. Скорость этого «почти равномерного» вращения пропорциональна величине магнитного поля и составляет 0.27 МГц/Г .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер проекта 19-73-20060.

Закономерности превращения биооксигенатов в присутствии катализаторов на основе цеолита MFI

Чистяков А.В., Чистякова П.А., Чалынина А.В., Николаев С.А., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

В работе изучены закономерности превращения биооксигенатов в алкан-ароматические углеводороды в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе цеолита MFI и оксида алюминия в качестве связующего. В качестве субстратов были использованы оксигенаты, получаемые путем ферментативной переработки биомассы: этанол, сивушные масла, ацетон и 1-бутанол.

В найденных оптимальных условиях (330 °С, 5 атм, проточный режим) и в присутствии образца 0.2Au/MFI этанол превращается во фракцию углеводородов C3–C12, выход которой достигает 80% в расчете на углерод поданного сырья. В составе фракции C3-C7 преобладают олефины нормального и разветвленного строения, а в составе фракции C6-C11 – арены (толуол, ксилолы и метилэтилбензолы). Отношение выхода алифатических углеводородов к ароматическим углеводородам на образце 0.1Au/MFI равно 1.8. В присутствии образцов 0.2Au-0.1Pd/MFI, 0.2Au-0.1Cu/MFI и 0.2Au-0.1Ni/MFI выход углеводородов C3–C12 увеличивается до 92-96%. В составе C3-C7 преобладают алканы нормального и разветвленного строения, а в составе фракции C6-C11 – арены (толуол, ксилолы, метил- и этилбензолы). При этом отношение выхода алифатических углеводородов к ароматическим углеводородам зависит от состава металлических фаз и составляет 1.6, 2.1 и 2.5 для Au-Ni, Au-Pd и Au-Cu образца.

Найдено, что наличие воды 20-40 об.% в сырьевой смеси биооксигенатов позволяет увеличить время стабильной работы катализаторов более, чем в 5 раз по сравнению с переработкой обезвоженных биооксигенатов. Изучено влияние силикатного модуля цеолита MFI и количества связующего на активность и селективность каталитических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Моделирование электронной структуры материалов с f-элементами в периодической структуре

Шахова В.М., Ломачук Ю.В., Мальцев Д.А., Титов А.В.
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

Материалы, содержащие f-элементы (лантаноиды и актиноиды) как элемент(ы) периодической структуры, используются для создания люминесцентных материалов, наиболее мощных постоянных магнитов и т.д. Их теоретическое исследование могло бы стать эффективным инструментом, позволяющим оперативно решать множество научных и практических задач. Однако теоретический потенциал непосредственного изучения подобных систем все еще лимитирован возможностями современных квантово-химических методов, которые, как правило, ограничиваются теорией функционала плотности и нерелятивистскими подходами для описания периодических структур.

Основная цель данной работы заключается в разработке теоретического способа изучения материалов, содержащих f-элементы в элементарной ячейке, который наряду с периодическими подходами позволит использовать преимущества молекулярных методов для исследования фрагмента кристалла. При этом предполагается, что релаксация остальной части кристалла (окружения фрагмента) пренебрежимо мала [1, 2]. При расчете фрагмента кристалла необходимо учесть влияние окружения с использованием потенциала внедрения (встраивания) кластера в кристалл (ПВКК).

Объектами исследования выбраны кристаллы, обладающие ионно-ковалентным типом связи: YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3 . Модель фрагмента кристалла должна точно описывать электронную плотность в интересующей нас области, а также воспроизводить структурные параметры исходного кристалла. Проведены исследования структурных параметров с различными типами псевдопотенциалов (ПП) на атомах Yb. Показано, что расчеты кристаллов методами DFT в случае лантаноидов в элементарной ячейке не могут гарантировать оптимизированную геометрию с достаточно высокой точностью. В свою очередь, кластерные расчеты фрагмента кристалла с использованием разработанного нами варианта ПВКК позволяют добиться требуемой точности расчета и вычислять любые локализованные на фрагменте свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00225. Мы благодарны Абаренкову И.В., Зайцевскому А.В., Мосягину Н.С., Скрипникову Л.В. за плодотворные дискуссии.

[1] D.A. Maltsev, Yu.V. Lomachuk, V.M. Shakhova *et al.*, Phys. Rev. B 103, 205105 (2021).

[2] Yu. Lomachuk, D. Maltsev, N. Mosyagin *et al.*, Phys.Chem. Chem.Phys. 22, 17922 (2020).

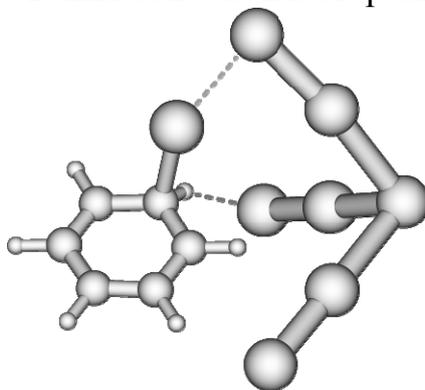
Роль кластерных анионов брома в реакции электрофильного бромирования

Шернюков А.В., Сальников Г.Е, Генаев А.М.
НИОХ СО РАН, Новосибирск

В последнее десятилетие активно развивается химия кластерных полибромидных анионов [1]. Мы исследовали возможность участия таких анионов в реакциях электрофильного бромирования.

Было обнаружено, что бромирование бензола и других неактивированных ароматических соединений, а также карборанов может протекать в мягких условиях и без катализатора при условии, что концентрация брома достаточно высока [2]. Уникальной особенностью этих процессов является необычно высокий кинетический порядок реакции по бромиду, для некоторых модельных соединений достигающий 7, что проявляется в драматическом ускорении реакции по мере увеличения концентрации брома. Теоретическое моделирование также показывает, что включение дополнительных молекул брома в состав квантово-химической системы приводит к резкому понижению энергетического барьера. В процессе реакции молекулы брома собираются в кластеры (ассоциаты из нескольких молекул) особой формы, благодаря которым переходное состояние (ПС) значительно стабилизируется.

ПС реакции бромирования бензола кластером из 4 молекул брома



Таким образом, правомерно говорить о кластерном бромировании как о новом типе реакции электрофильного замещения, реализующемся в концентрированных растворах брома.

Работа поддержана РФФИ, грант 20-03-00187

[1] K. Sonnenberg, Mann L., Redeker F. A., Schmidt B., Riedel S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 5464-5493

[2] A. Shernyukov, A. Genaev, G. Salnikov, H. Rzepa, *J. Comput. Chem.* 2016, 37, 210-225; A.V. Shernyukov, A.M. Genaev, G.E. Salnikov, V.G. Shubin, H.S. Rzepa, *Org. Biomol. Chem.* 2019, 17, 3781-3789; A.V. Shernyukov, G.E. Salnikov, D.A. Rudakov, A.M. Genaev, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 3106-3116

Синергизм каталитического действия кобальта и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Co/Ce/ZSM-5

Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Иванин И.А.¹

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

Особенности кристаллического строения цеолитов позволяют направленно формировать на их поверхности катализаторы окисления с участием полядерных катионных комплексов переходных металлов. Катализатор на основе Co-модифицированного цеолита ZSM-5 оказывается более активным и стабильным в окислении СО кислородом по сравнению с нанесенным Co_3O_4 [1]. Введение церия в такие системы приводит к увеличению каталитической активности [2].

В данной работе рассмотрены активность и синергизм в действии биметаллических систем на основе Co/Ce цеолитов ZSM-5 с различным силикатным модулем ($\text{Si}/\text{Al} = 40, 27.5$ и 15) в реакции окисления СО в отсутствие и в присутствии водорода. Реакции проводили в проточном реакторе при температурах $50\text{-}250^\circ\text{C}$ в режимах последовательного повышения и понижения температуры в смесях $1\%\text{CO}$, $1\%\text{O}_2$, $98\%\text{He}$ или $(\text{He} + \text{H}_2)$. На основе структурных и спектральных исследований методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО, РФЭ и УФ-вид ДО спектроскопии найдены условия формирования на поверхности цеолитов катионов металлов в нетипичных степенях окисления и координационном окружении.

При малых содержаниях металлов (атомное отношение $(\text{Co}+\text{Ce})/\text{Al}$ не больше 1) ключевую роль в окислении СО играют оксокатионы кобальта и смешанные оксокатионы кобальта и церия, расположенные в каналах цеолита. В этом случае формирование и возможное участие в катализе оксидных частиц на поверхности цеолита минимизируется. Температуры достижения 50% конверсии СО повышаются при наличии в газовой смеси водорода, при этом степень влияния водорода на действие катализаторов с близким содержанием металлов, но полученных на цеолитах с разным силикатным модулем, оказывается различной. Катализатор Co/Ce-ZSM-5 с $\text{Co}/\text{Ce}=3$ позволяет снизить значение остаточной концентрации СО до 10 ppm .

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

[1] Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, V. 223. P. 287-298.

[2] Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., Ivanin I.A., Boichenko A.N. *ChemCatChem*. 2020, V. 12. P. 2556–2568.

Детонация богатых ацетиленокислородных смесей и ее использование для получения водорода и наноразмерного углерода

Штерцер А.А.¹, Ульяницкий В.Ю.¹, Батраев И.С.¹, Рыбин Д.К.¹,
Власкин М.С.²

1. ИГиЛ СО РАН, г. Новосибирск
2. ОИВТ РАН, г. Москва

Повышение стандартов экологической безопасности требует создания энергетических установок, обеспечивающих пониженный или даже нулевой выброс парниковых газов в атмосферу. Наряду с использованием солнечных, ветряных энергоустановок, гидроэлектростанций и атомных станций актуальным является поиск новых технологий сжигания углеводородных топлив, которые позволят значительно снизить выбросы парниковых газов в атмосферу. Одним из таких способов является детонационное сжигание богатых ацетиленокислородных смесей с одновременным получением водорода и наноразмерного детонационного углерода (НДУ) [1]. Водород является экологически чистым топливом, которое можно накапливать для дальнейшего сжигания, а НДУ – ценный продукт, применяемый в изготовлении электронных устройств и источников питания. В таблице 1 приведен состав основных продуктов детонации (ПД) смесей $C_2H_2 + kO_2$ и тепловой эффект реакции для значений k , при которых объем выделяемой окиси углерода не превышает объем получаемого водорода.

Таблица 1. Молярный состав основных ПД и тепловой эффект реакции (Q) при детонации смесей $C_2H_2 + kO_2$ в расчете на один моль C_2H_2

k	H	H ₂	CO	НДУ	Q , кДж
0	0,085	0,937	0,000	1,960	203,7
0,1	0,134	0,904	0,200	1,740	213,0
0,2	0,177	0,875	0,400	1,530	223,9
0,3	0,218	0,848	0,600	1,310	235,7
0,4	0,266	0,819	0,800	1,100	246,1
0,5	0,307	0,794	1,000	0,889	258,3

Предложенный подход, на наш взгляд, является перспективным в создании современных энергетических установок. Исходное топливо - ацетилен можно получать конверсией природного газа.

Исследования выполнялись при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00390.

[1] Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Рыбин Д.К. Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // Письма в ЖТФ. – 2018. - Т. 44, вып. 9. - С. 65-72.

О свойствах углеродного материала с площадью поверхности по БЭТ более 3000 м²/г

Шульга Ю.М.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В последнее время в литературе можно встретить статьи по исследованию свойств углеродных материалов, для которых площадь удельной поверхности (S), измеренная методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), превышает таковую для двухстороннего графенового листа (2630 м²/г). Такое превышение связано скорее всего с поликонденсацией молекулярного азота внутри микропор, если предполагать, что атомы углерода имеют в основном sp² гибридизацию. Тем не менее, в литературе приводятся такие формально определенные значения как один из параметров аттестации особых свойств этих материалов.

В настоящем докладе приводятся литературные и собственные данные о свойствах таких материалов. Особое внимание уделено углеродному материалу, полученному в Тамбовском государственном техническом университете [1]. Материал имеет плотность 0,34 г/см³, удельное электрическое сопротивление 0,25 Ом · см, $S = 3270$ м²/г большой объем микропор (1,7 см³/г) и очень высокая удельная емкость 870 Ф/г. Его свойства были изучены с помощью элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, электронной и рентгеновской дифракции, спектроскопии КР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов в области возбуждения плазмонов. Из этих данных мы получаем целостное представление о структуре этого материала. Концентрация sp³ атомов углерода оказалась относительно низкой с абсолютным значением, которое зависит от метода измерения. Было установлено, что на рентгенограммах и электронограммах отсутствует графитоподобный пик (002). Характерный размер sp²-домена в базисной плоскости, оцененный по спектрам комбинационного рассеяния света, составил 7 нм. Было также обнаружено, что энергии плазмонов в исследуемом УМ меньше таковых в графите. На основании зарядно-разрядных характеристик установлено, что УМ является перспективным материалом для электродов суперконденсаторов с очень малыми (диапазон нескольких секунд) временами заряда-разряда.

[1]. Y.M. Volkovich, V.E. Sosenkin, A.Y. Rychagov, A.V. Melezhik, A.G. Tkachev, E.N. Kabachkov, V.I. Korepanov, A. Michtchenko, Y.M. Shulga “Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance. Possible application to its use in supercapacitors” *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 319, 111063.

Низкотемпературное окисление СО: изучение синергетического эффекта введения оксида железа в состав Pt/TiO₂ катализаторов

Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Нанесенные Pt/TiO₂ катализаторы являются активными в реакции низкотемпературного окисления СО. Они используются при очистке воздуха, очистки H₂-содержащих смесей от примесей СО, для их использования в топливных элементах, фотокаталитического окисления вредных органических веществ, и в ряде других приложений. С целью увеличения активности катализаторы часто модифицируют оксидами переходных элементов, среди которых оксид железа является одним из наиболее перспективных.

В работе исследовано модифицирование Pt/TiO₂ катализатора добавками оксида железа на формирование микроструктуры, электронное состояние платины и их влияние на каталитические свойства в реакции окисления СО.

Показано, что при одинаковом содержании платины катализаторы, содержащие добавки оксида железа характеризуются более высокой активностью по сравнению с катализатором Pt/TiO₂. По данным физико-химических исследований, в нанесенных 1 вес.% Pt/(Fe₂O₃-TiO₂) катализаторах носитель представляет собой твердый раствор на основе TiO₂ со структурой анатаза, в котором ионы Ti⁴⁺ в октаэдрическом кислородном окружении частично замещены ионами Fe²⁺ с образованием кислородных вакансий в ближайшем кислородном окружении. При нанесении платины, последняя в высокодисперсном состоянии с размером частиц 1.8-2.0 нм стабилизируется на поверхности носителя. Увеличение содержания железа в носителе нанесенных 1 вес.% Pt/(Fe₂O₃-TiO₂) катализаторов также приводит к изменению электронного состояния платины: наблюдается значительное увеличение концентрации состояния Pt^{δ+} по сравнению с катализатором, не содержащим оксида железа. При этом между атомами Pt и Fe не наблюдается образования интерметаллической связи. В данном случае, по-видимому, синергетический эффект платины и железа приводит к изменению взаимодействия платины с носителем и увеличению активности катализатора.

На основании проведенных исследований определен оптимальный состав катализаторов, обеспечивающих наиболее высокую активность в реакции окисления СО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Стендовые доклады

Экспериментальные и расчетные свойства энергетических координационных соединений с лазерным воспламенением

Lommel M., Reinhardt E., Stierstorfer J., Klapötke T.M.

Ludwig Maximilian University of Munich, Munich, Germany

Иницирующие взрывчатые вещества (ИВВ) - это энергетические материалы, в основном характеризующиеся способностью к быстрому переходу от горения к детонации (ПГД). Эти вещества способны создавать ударную волну для инициирования вторичного или бустерного взрывчатого вещества. Их свойства обычно сопровождаются повышенной чувствительностью к различным внешним воздействиям (удар, трение, электростатический разряд), что значительно усложняет обращение с этими соединениями. Концепция оптического средства инициирования (СИ) решает эту проблему, предоставляя альтернативный иницирующий импульс (рис. 1). В идеале, ИВВ с чувствительностью к лазерному воспламенению обладают минимальным риском случайного воспламенения за счет меньшей чувствительности к механическим раздражителям, но селективной чувствительности к лазерному излучению.

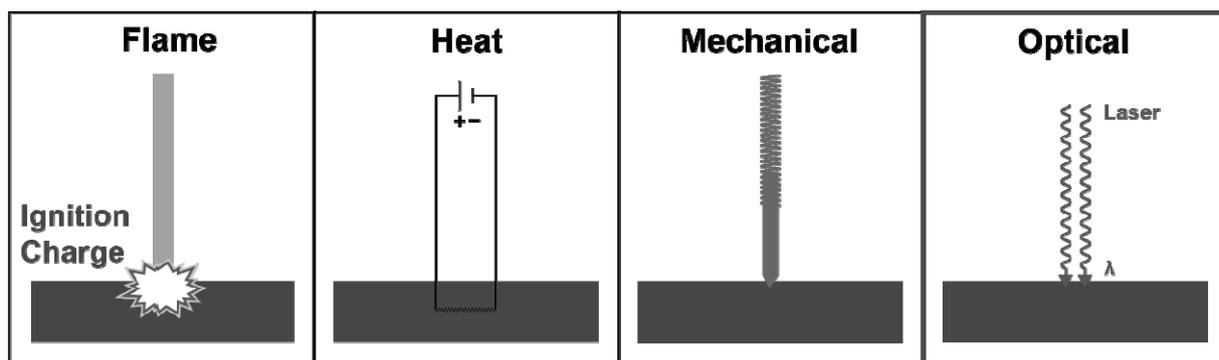


Рис.1: Схема зажигания грунтового заряда с использованием различных типов иницирующих импульсов.

Известным представителем является перхлорат тетраамминбис(5-нитротетразolato)кобальта(III) (BNCP), светочувствительное комплексное соединение. BNCP демонстрирует отличные энергетические свойства в качестве ИВВ [1], но при этом обладает повышенной чувствительностью к механическим раздражителям и содержит токсичные перхлорат и металл кобальт.

В данной работе представлен большой набор данных недавно синтезированных энергичных координационных соединений. Соединения были получены в нашей группе путем комплексообразования экологически безопасных металлических центров с различными полиазотистыми гетероциклическими лигандами и различными анионами. Соединения были оценены на предмет использования в качестве ИВВ. Расчетные и экспериментальные параметры были использованы для определения их эффективности, чувствительности и иницирующей способности. Для

облегчения прогнозирования и разработки будущих энергетических координационных соединений в качестве ИВВ с лазерным воспламенением были выведены потенциальные тенденции.

[1] A. Y. Zhilin, M. A. Ilyushin, I. V. Tselinskii, A. S. Kozlov, I. S. Lisker, *Russ. J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 572–576.

Мультимодальная характеристика внеклеточных везикул мезенхимальных стволовых клеток: конфокальная сканирующая флуоресцентная микроскопия, FTIR и VCARS микроспектроскопия

Айбуш А.В.¹, Гостев Ф.Е.¹, Титов А.А.¹, Сырчина М.С.¹, Кузоятова А.А.²,
Ермаков А.С.^{2,3}, Супруненко Е.А.², Надточенко В.А.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. Биологический факультет МГУ, Москва
3. ИБР РАН, Москва

Внеклеточные везикулы мезенхимальных стволовых клеток (МСК) представляют собой микроскопические мембранные частицы, вовлеченные в процессы межклеточного взаимодействия. В частности, везикулы МСК рассматриваются как перспективные агенты для иммуномодуляции и регенерации тканей. Установление закономерностей образования, пространственной организации и химического состава везикул МСК является актуальной задачей, решение которой может привести к созданию нового вида терапии. В данной работе распределение везикул МСК было изучено *in vivo* в рамках лазерной сканирующей конфокальной флуоресцентной микроскопии (LSM) и VCARS микроспектроскопии; характерный размер везикул лежит в диапазоне до 1 мкм (Рис.1). Найдены колебательные спектры выделенных везикул МСК, используя VCARS и FTIR; в частности, показано, что доминирующий вклад в колебательный спектр везикул вносят липидные полосы с характерными пиками ~1740, ~1650, ~1440, ~1300, ~1260, ~1180, ~1130, 970, 920 1/см. VCARS изображение живой клетки по интегралу липидной полосы ~1440 1/см показано на Рис.1: видно, что значение интеграла возрастает в несколько раз в специфических областях клетки, совпадающими с особенностями, видимыми в микроскопии светлого поля и типичной областью расположения везикул в скане LSM (Рис.1, справа, красные структуры).

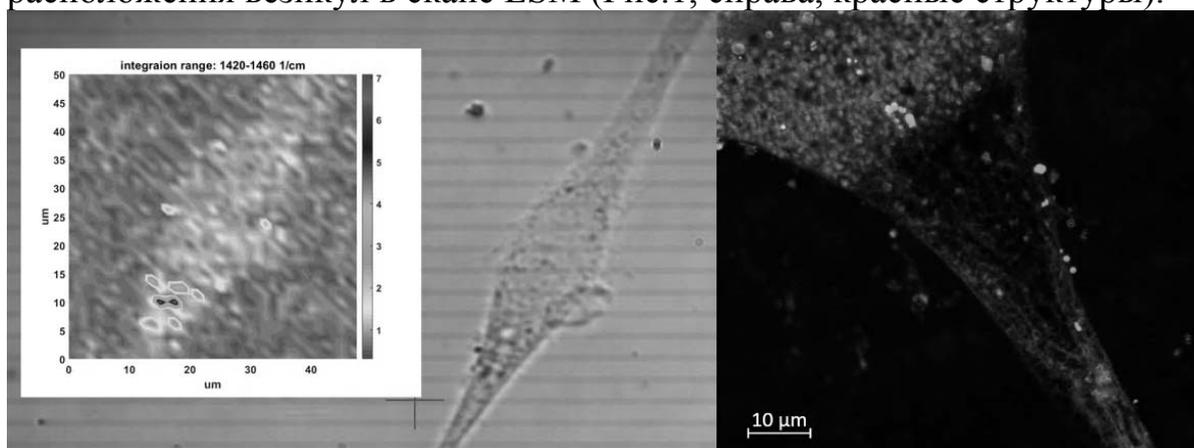


Рис.1 Изображение живой МСК: микроскопия светлого поля (в середине), LSM конфокальная флуоресцентная микроскопия (справа), VCARS микроспектроскопия (интегрирование по пику липидов, слева).

Работа поддержана грантами РФФИ 19-29-04136 мк, 19-53-52007.

Самоорганизация лангмюровских монослоев «квантовые точки CdSe/CdS/ZnS – молекулы амфифильного производного порфирина» на поверхности водной субфазы

Аль Алвани А.Ж.К.¹, Миронюк В.Н.¹, Беглецова Н.Н.¹, Пожаров М.В.²,
Смирнова А.И.³, Усольцева Н.В.³, Глуховской Е.Г.¹

1. Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, Саратов.
2. Институт химии Саратовского государственного университета, Саратов.
3. Научно-исследовательский институт наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново.

Проведено экспериментальное исследование методом Ленгмюра-Блоджетт смешанного монослоя (МС) амфифильного производного порфирина – 5,10,15,20-тетракис (4-гексадецилоксифенил) порфирина (PP), синтезированного по методике [1]. Для 100 мкл раствора с концентрацией 10^{-4} М, вносимого на поверхность воды, занимаемая удельная площадь составила примерно $\sim 78 \text{ \AA}^2$. Исследованы МС смесей PP с квантовыми точками (QD) CdSe/CdS/ZnS взятых в различных соотношениях QD:PP 1:0, 1:1, 2:1 и 3:1. Были выделены и проанализированы три участка с различными фазовыми состояниями монослоя: для площадей более 170 см^2 (газовая фаза), в диапазоне $170\text{--}127 \text{ см}^2$ (жидкая конденсированная фаза) и на площадях менее 127 см^2 (участок, соответствующий фазе плотно упакованных квантовых точек). Для газовой фазы изотермы смеси с соотношением 3:1 показали, что занимаемая площадь монослоя была меньше на 33,5%, чем для соотношения 1:0, и скачок поверхностного потенциала был наименьшим.

Для смешанных монослоев увеличение значения модуля сжатия составило 18% для смеси с соотношением 3:1 по сравнению с монослоем QD без добавления PP. Исследование стабильности МС всех смесей проводили при поверхностном давлении 20 мН/м, которое соответствовало середине участка плотноупакованного состояния. Было обнаружено, что стабильность монослоев смесей QD:PP была выше, чем для монослоев растворов QD без добавления PP. Кроме того наблюдался интересный факт: при исследовании стабильности смешанных монослоев при фиксированном давлении значение поверхностного потенциала увеличивается на 3%, что объясняется взаимодействием полярных групп различных компонентов сложно составленного монослоя.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

1. Smirnova A.I., Soldatova K.M., Ezhov A.V., Bragina N.A., Giricheva N.I., Usol'tseva N.V. 2019 *Liq. Cryst. and their Appl.* **19** 25.

Исследование фотохимических процессов с участием тиосемикарбазона Др44mТ и его хелатных комплексов методами ЯМР и ХПЯ

Архипова А.С.^{1,2}, Тимошников В.А.², Селютин О.Ю.², Поляков Н.Э.²

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

За последние 20 лет резко возросло количество публикаций, посвященных тиосемикарбазонам (ТСК). Основной причиной интереса является их высокая противораковая активность. На данный момент выявлено два основных механизма действия: участие хелатных комплексов ТСК в редокс реакциях с образованием активных кислородных радикалов и ингибирование рибонуклеотид редуктазы. Кроме того, в нескольких работах описывается фотохимическая активность этих препаратов, однако детально эти процессы не описаны. В связи с этим, целью работы является исследование фотохимической активности ТСК и его хелатных комплексов с ионами железа, меди и цинка в реакциях с участием доноров и акцепторов электрона. В качестве исследуемого ТСК был выбран Др44mТ (Рис.1), проявляющий высокую противораковую активность. Исходя из структуры Др44mТ можно предположить, что данный хелатор может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства в фотохимических реакциях.

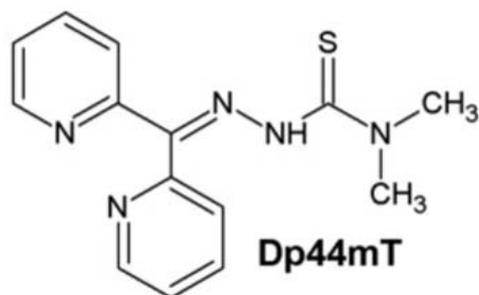


Рис. 1. Структура молекулы Др44mТ

На основании данных полученных методами ЯМР и ХПЯ (химическая поляризация ядер) был сделан вывод, что Др44mТ и его комплексы с ионами Fe(III), являются фотохимически активными в реакции с акцептором электрона хиноном AQDS. Показано, что Др44mТ способен вступать в реакцию переноса электрона с AQDS с образованием радикальных интермедиатов, данная реакция ингибируется в присутствии ионов цинка и меди. Также было показано, что Др44mТ и его комплексы с ионами металлов являются фотостабильными в реакции с донором электрона N-ацетил L-триптофаном.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №20-33-70019.

Спектроскопия липидных мембран с магнитными наночастицами CoFe_2O_4

Астанина П.Н.¹, Коплак О.В.²

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Воздействие магнитных наночастиц (МНЧ) на биологические системы проявляется в адресной модификации их клеток. Поскольку клетки покрыты защитными мембранами, любое воздействие МНЧ на биологические системы зависит от проницаемости мембран, а также от физических и химических процессов, инициируемых МНЧ в клеточных мембранах. Для изучения связи макромолекул, в том числе и МНЧ с организмом в первую очередь рассматривают механизм взаимодействия с клеточной мембраной. Целью работы являлось исследование влияния магнитных наночастиц CoFe_2O_4 на структуру азолектиновой липидной мембраны с помощью спектроскопических методов.

На Рисунок 1. ИК спектр: (1) для липида, (2) липида после добавления МНЧ с поверхностной концентрацией $C = 6.5 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$, (3) МНЧ. приведены ИК-спектры для трех типов образцов: липидного раствора без МНЧ, с МНЧ и отдельно раствора МНЧ.

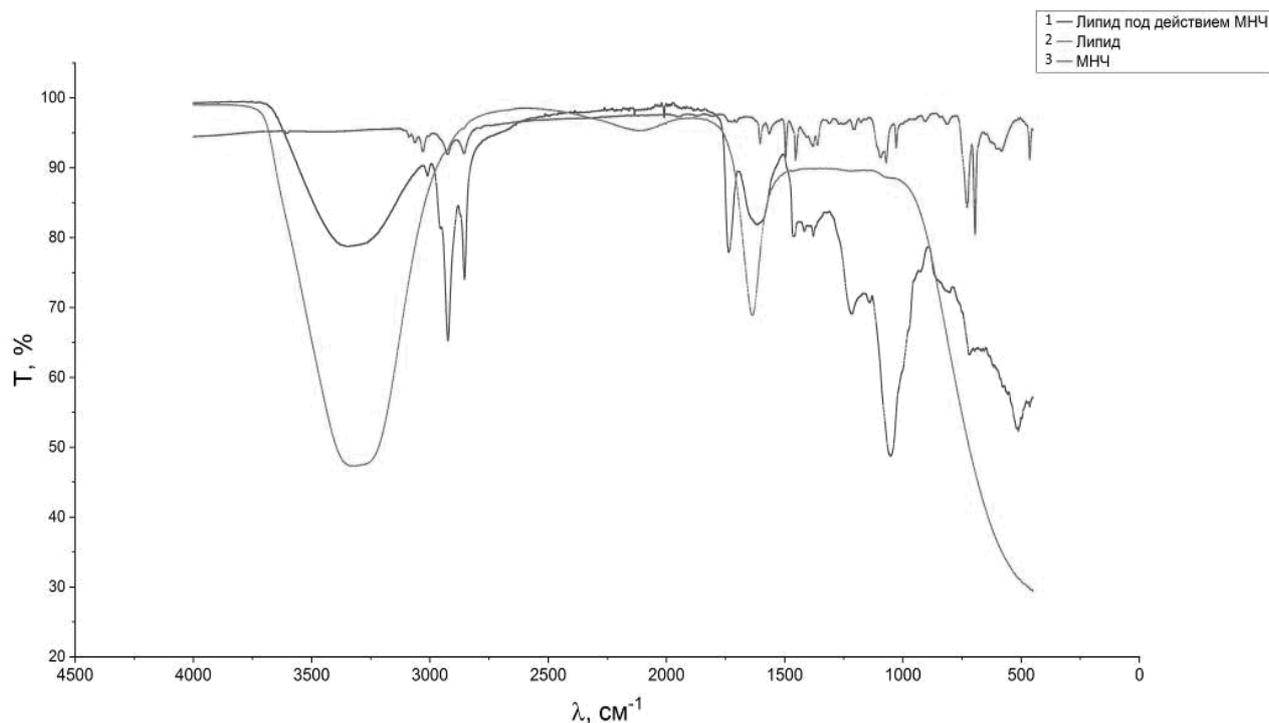


Рисунок 1. ИК спектр: (1) для липида, (2) липида после добавления МНЧ с поверхностной концентрацией $C = 6.5 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$, (3) МНЧ.

Установлено, что добавление МНЧ в липидный раствор приводит к образованию связи Fe-O с эфирным атомом кислорода. Это свидетельствует, о

том, что благодаря своему малому размеру МНЧ встраиваются в пространство возле головы фосфолипида.

Влияние свойств нефтяного сырья на формирование и активность суспензий наноразмерных частиц Мо-содержащего катализатора, формирующегося *in situ* в процессе гидроконверсии

*Батов А.Е., Зекель Л.А., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Висалиев М.Я.,
Кубрин Н.А., Кадиев Х.М.*
ИНХС РАН, Москва

Одним из перспективных направлений переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) - остатков дистилляции нефти, природных битумов и др., является гидроконверсия в присутствии суспензий наноразмерных частиц катализаторов. К настоящему времени установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакциях гидроконверсии обладают дисперсные катализаторы на основе соединений молибдена. Формирование каталитически активных частиц молибденового катализатора из эмульсии водного раствора его прекурсора - парамолибдата аммония (ПМА) в сырье включает ряд физико-химических процессов, в том числе, получение обратной эмульсии прекурсора в сырье, обезвоживания эмульсии, термохимического разложения прекурсора и взаимодействия продуктов разложения с сульфидирующим реагентами. Очевидно, что на формирование частиц катализатора будет влиять состав среды – нефтяного сырья.

В работе проведено исследование влияния тяжелого нефтяного сырья, характеризующегося различными физико-химическими свойствами (атмосферные и вакуумные остатки нефти, газойли, битумы, модельные смеси), на формирование *in situ* наноразмерных частиц молибденсодержащего катализатора и оценка их каталитической активности в процессе гидроконверсии.

Установлено, что с увеличением содержания в составе ТНС полярных компонентов - асфальтенов и смол снижается поверхностное натяжение на границе раствор ПМА – ТНС. Это приводит к снижению размеров капель эмульсии, увеличению стабильности эмульсий и уменьшению размеров частиц катализатора. Формирование каталитически активной сульфидной формы катализатора в результате взаимодействия прекурсора с сероводородом, образующимся в процессе термического крекинга ТНС определяется содержанием серосодержащих компонентов ТНС. Одним из нежелательных эффектов, наблюдаемых в процессе гидроконверсии ТНС, является формирование продуктов уплотнения (кокса). Установлено, что выход кокса при прочих равных условиях определяется устойчивостью асфальтенов в условиях гидроконверсии. Определяющим фактором является значение параметра растворимости Гильдебранда (δ). Для ТНС с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и $\delta \leq 17,5 \text{ МПа}^{0,5}$ наблюдается агрегация асфальтенов и образование избыточного количества кокса.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Конверсия диметилового эфира в низшие олефины в сларри реакторе и реакторе с неподвижным слоем: природа и локализация кокса на катализаторе Mg/ZSM-5

Батова Т.И., Обухова Т.К., Сташенко А.Н., Колесниченко Н.В.
ИНХС РАН, Москва

Процесс получения этилена и пропилена из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ), который можно рассматривать как один из возможных ключевых агентов в превращении газового сырья в ценные химические продукты, имеет большие перспективы. Цеолиты типа ZSM-5 являются наиболее широко используемыми катализаторами для этих реакций. Однако отложение кокса на поверхности цеолита способствует дезактивации катализатора, что приводит к снижению его каталитической активности и селективности по целевым продуктам.

В основном известные технологии для процесса превращения ДМЭ в низшие олефины основаны на реакторах с псевдооживленным слоем или с неподвижным слоем катализатора. Однако наиболее прогрессивным способом проведения этой реакции является трехфазная система в проточном сларри реакторе. Данная технология позволяет существенно снизить дезактивацию катализаторов, так как в сларри реакторе используют каталитические суспензии на основе наноразмерного цеолита с более развитой поверхностью, что снижает диффузионные ограничения.

В данной работе проведено сравнительное исследование дезактивации цеолитного катализатора Mg/ZSM-5 в конверсии ДМЭ в низшие олефины в условиях неподвижного слоя и в сларри реакторе в дисперсионной среде полидиметилсилоксана. Изучены кислотные и текстурные свойства исходных и отработанных образцов катализатора, количество, химический состав и локализация кокса. Результаты исследования показывают, что в условиях суспензии дезактивация катализатора происходит медленнее, чем в условиях неподвижного слоя, но активность катализатора резко снижается. Основной причиной быстрой потери активности катализатора в сларри реакторе является «закупорка» пор продуктами разложения дисперсионной среды. Локализация кокса в обоих случаях происходит в основном в микропористых каналах цеолита, но в сларри-реакторе массовая доля кокса на внешней поверхности катализатора больше по сравнению с реактором с неподвижным слоем катализатора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Анализ кинетики и области накопления Радахлорина в клетках разных линий и их реакции на фотодинамическое воздействие

*Жихорева А.А.¹, Белашов А.В.¹, Литвинов И.К.², Беляева Т.Н.²,
Корнилова Е.С.^{2,3}, Семенова И.В.¹, Васютинский О.С.¹*

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

2. Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург

Фотодинамическая терапия в настоящее время широко используется в современной медицине для лечения многих заболеваний, в том числе для борьбы со злокачественными новообразованиями. Основой данного метода является генерация активных форм кислорода с помощью фотосенсибилизаторов — веществ синтетического и природного происхождения. Накопление фотосенсибилизатора в клетках злокачественных опухолей и генерация активных форм кислорода под воздействием оптического излучения приводит к запуску механизмов клеточной гибели, при этом тип реакции живых клеток на такое воздействие зависит как от дозы облучения, так и от типа клеточной линии.

В рамках этой работы нами была исследована кинетика накопления фотосенсибилизатора Радахлорин в клетках разных линий. Благодаря численной обработке распределений флуоресценции этого фотосенсибилизатора в клетках после 0.5; 1; 1.5; 3; 6; 9 и 24 часов их инкубации в растворе Радахлорина удалось оценить относительное количество накопленного клетками фотосенсибилизатора. Проведенные эксперименты продемонстрировали наличие эффекта насыщения фотосенсибилизатором клеток и выход на плато кинетики накопления после нескольких часов инкубации, что может свидетельствовать о пассивном проникновении фотосенсибилизатора во внутриклеточную среду. При этом было отмечено, что характерное время накопления фотосенсибилизатора может меняться в зависимости от типа клеточной линии. Анализ пространственных распределений флуоресценции фотосенсибилизатора Радахлорин, зарегистрированных с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии, и их сопоставление с данными, полученными с помощью голографической томографии, позволил также сделать выводы о преимущественной локализации фотосенсибилизатора в области концентрации мелких структур с высоким показателем преломления в непосредственной близости от ядра клеток. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-72-10044.

Электрореологические жидкости на основе суспензий детонационных наноалмазов в полярных и неполярных маслах

Белосов С.И., Кузнецов Н.М., Чвалун С.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

В докладе представлены результаты изучения реологического поведения суспензий наноалмазов детонационного синтеза с различной функционализацией поверхности в полярном (полидиметилсилоксане) и неполярном минеральном углеводородном масле вне и под действием электрического поля. Обнаружено критическое влияние химического состава поверхности на поведение частиц под действием электрического поля. Суспензии гидрированных частиц проявляют сильный электрореологический эффект и стабильность отклика при последовательном включении и выключении электрического поля. Карбоксилированные частицы в среде проявляют электрофорез, что связано с появлением заряда на поверхности за счет возможной диссоциации карбоксильной группы. Высокая эффективность гидрированных частиц связана с формированием протяженной структуры наноалмазных частиц в масле и подтверждается независимыми методами (рентгеновское рассеяние, диэлектрическая спектроскопия). На основе строгих теоретических расчетов объяснена природа формирования протяженных структур из наноалмазных частиц и предложена континуальная модель, учитывающая реальные размеры частиц и природу дисперсионной среды. Полученные результаты расширяют представления о стабильности коллоидных растворов, природе взаимодействия наночастиц в полярных и неполярных средах, а также механизме электрореологического эффекта в суспензиях, наполненных частицами с различной функционализацией поверхности [1-4].

1. N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, A.V. Bakirov, S.N. Chvalun, R.A. Kamyshinsky, A.A. Mikhutkin, A.L. Vasiliev, P.M. Tolstoy, A.S. Mazur, E.D. Eidelman, E.B. Yudina, A.Ya. Vul. Carbon (2020) 161, 486.
2. A.Yu. Vdovichenko, N.M. Kuznetsov, V.G. Shevchenko, S.I. Belousov, E.B. Yudina, S.N. Chvalun. Diam. Relat. Mater. (2020) 107, 107903.
3. N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, R.A. Kamyshinsky, A.L. Vasiliev, S.N. Chvalun, E.B. Yudina, A.Ya. Vul. Carbon (2021) 174, 138.
4. Knizhnik A.A., Sinitsa A.S., Potapkin B.V., Polynskaya Y.G., Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Chvalun S.N. PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. (2021) 23. 1. 674.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19117 мк.

Влияние соотношения реагентов на морфологию и электрохимические свойства кислых цезиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты

Бельмесов А.А., Баранов А. А., Шмыглева Л.В., Леонова Л.С.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Нерастворимые соли фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) широко используются в органическом катализе и электрокатализе благодаря превосходному сочетанию свойств: высокой кислотности, удельной площади поверхности, пористости, термической стабильности, протонной проводимости. Наименьшей растворимостью обладают цезиевые соли ФВК. Наибольший интерес представляют кислые соли ФВК, так как они позволяют достичь максимальной удельной концентрации кислотных центров на единицу поверхности частиц.

Известно, что нерастворимые соли ФВК в процессе синтеза самоорганизуются в большие сферические агломераты со средним размером частиц 100-2000 нм, которые состоят из маленьких кристаллитов размером 10-20 нм. Такое структурирование и обуславливает высокую удельную площадь поверхности и большую пористость полученных соединений. Размер и объём пор, удельная площадь поверхности, влагосодержание, проводимость и другие, важные для электрокатализа свойства солей, существенно зависят от условий синтеза подобных структур. Поэтому в данной работе были изучены изменения в морфологии и электрохимических свойствах солей, происходящие при варьировании соотношения реагентов при двух фиксированных концентрациях ФВК.

Соотношение реагентов не повлияло ни на первичную структуру солей (анион Кеггина), ни на вторичную структуру - все синтезированные соли имеют одинаковую пространственную группу $Rn3-m$. Также оно не повлияло на размер частиц и агломератов, и удельную площадь поверхности, а основное влияние на эти характеристики оказывает концентрация реагентов. Соотношение реагентов повлияло на содержание цезия в полученных солях. Содержание цезия в серии полученной при концентрации ФВК 14 мМ близко к расчетному, а в серии 2,5мМ – значительно превышает его, по-видимому, кинетика осаждения оказывает решающую роль.

Влагосодержание солей зависит от количества протонов и удельной поверхности солей, с ростом этих параметров влагосодержание возрастет. Ионная проводимость солей при температуре 25°C изменяется от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ См/см и сильно зависит от количества протонов и влагосодержания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-08-00566 А.

Работа выполнялась в Центре компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

Сверхтонкие взаимодействия в бирадикалах и биядерных комплексах парамагнитных ионов

Бердинский В.Л., Каенкулова Э.И.

Оренбургский государственный университет, Оренбург

Показано, что сверхтонкие взаимодействия неспаренных электронов с ядерными спинами способны смешивать синглетные и триплетные состояния в органических бирадикалах и биядерных комплексах парамагнитных ионов со спином $S = 1/2$.

Гамильтониан контактного взаимодействия Ферми двух электронов с ядром, обладающим спином $I = 1/2$, имеет вид

$$\hat{H}_F = (8\pi/3)g_e\mu_B g_n \mu_n \left\{ \hat{S}_1 \hat{\delta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_A) + \hat{S}_2 \hat{\delta}(\vec{r}_2 - \vec{r}_A) \right\} \hat{I}$$

Этот гамильтониан содержит операторы, действующие и на спиновые и на пространственные переменные системы двух электронов. Поэтому для расчета матричных элементов спинового гамильтониана необходимо использовать антисимметричные функции синглетных и триплетных состояний

$$|\Psi^S(\vec{r}, s)\rangle = |\Phi_r^S\rangle |S\rangle \quad \text{и} \quad |\Psi^T(\vec{r}, s)\rangle = |\Phi_r^T\rangle |T_{0,\pm}\rangle,$$

где $|\Phi_r^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = 2^{-1/2} |\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)\rangle$

и $|\Phi_r^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = 2^{-1/2} |\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)\rangle,$

($|\varphi_1(\vec{r}_i)\rangle$ и $|\varphi_2(\vec{r}_i)\rangle$ – пространственные волновые функции неспаренных электронов).

Недиагональные элементы для спинового гамильтониана

$$\langle \Phi_r^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \left\{ \hat{S}_1 \hat{\delta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_A) + \hat{S}_2 \hat{\delta}(\vec{r}_2 - \vec{r}_A) \right\} \hat{I} | \Phi_r^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = 2^{-1} (|\varphi_1(r_A)|^2 - |\varphi_2(r_A)|^2) (\bar{S}_1 - \bar{S}_2) \bar{I}$$

Диагональные элементы

$$\langle \Phi_r^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \left\{ \hat{S}_1 \hat{\delta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_A) + \hat{S}_2 \hat{\delta}(\vec{r}_2 - \vec{r}_A) \right\} \hat{I} | \Phi_r^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = 2^{-1} (|\varphi_1(r_A)|^2 + |\varphi_2(r_A)|^2) (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \bar{I}$$

Эти матричные элементы позволяют представить спиновый гамильтониан в виде

$$\hat{H}_{hfi} = (a_1 \bar{S}_1 + a_2 \bar{S}_2) \bar{I},$$

где a_1 и a_2 – константы сверхтонкого взаимодействия обоих электронов с одним и тем же ядерным спином.

Этот спиновый гамильтониан способен смешивать синглетные и триплетные состояния в бирадикалах и биядерных комплексах парамагнитных ионов.

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" (Russian Chemical Bulletin)

Боганова Л.И., Коннова Г.Н.
ИОХ РАН, Москва

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" — ежемесячное издание Российской академии наук. Учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН. Журнал основан в 1936 г. и с 1952 г. переводится на английский язык. Издание английской версии журнала «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляет издательство Springer and Business Media, Inc. Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферруется Science Citation Index, SciSearch, Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, CAS, ChemWeb и другими научными базами данных.

Журнал имеет импакт-фактор, равный 1.062 за 2019 г. (5-летний — 0.869) и выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии доступны на сайте e-library (www.elibrary.ru, русскоязычная версия, полностью с 1966 г.) и SpringerLink (<https://link.springer.com/journal/11172>, англоязычная версия, с 1952 г.).

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе по физической химии, химической физике, фото- и биохимии, гомогенному и гетерогенному катализу, квантовой химии, химии высокомолекулярных соединений, супрамолекулярной химии, нанохимии и нанотехнологии, химии материалов. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования при подготовке рукописи к публикации.

В настоящее время одним из приоритетных направлений деятельности журнала является повышение наукометрических показателей авторов и российских научных организаций. В этой связи Редколлегия журнала призывает авторов активно ссылаться на свои статьи, а также на статьи своих российских коллег, опубликованные в журналах (особенно российских) в течение последних двух лет, следующих за годом публикации, поскольку именно этот период оказывает наибольшее влияние на наукометрические показатели.

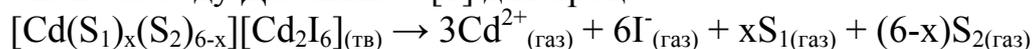
Редакция журнала приглашает участников Симпозиума принять участие в подготовке специализированного выпуска журнала, представив интересный материал, не опубликованный ранее и отражающий фундаментальные исследования в химии и междисциплинарных областях.

Рукописи следует направлять в редакцию журнала по адресу: incoming@ioc.ac.ru; тел. редакции: +7(499) 137-6997.

Расчет энергии кристаллической решетки сольватов иодида кадмия, содержащих катион $[Cd(S)_6]^{2+}$, где S – кислороддонорный растворитель: DMA, DMF, DMSO

Богачев Н.А., Глухоедов Н.А.
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

В работе впервые определены теплоты растворения, энтальпии образования и энергии кристаллической решетки семи сольватов иодида кадмия с органическими кислород-донорными растворителями диметилсульфоксидом (DMSO), диметилацетамидом (DMA) и диметилформамидом (DMF). Методом рентгеноструктурного анализа определено, что все семь соединений содержат комплексный катион состава $[Cd(S_1)_x(S_2)_{6-x}]^{2+}$ ($S_{1,2}$ – растворители), и анион состава $[CdI_4]^{2-}$ или $[Cd_2I_6]^{2-}$. Энергию кристаллической решетки соединений рассчитали по методу Дженкинса [1] для процесса:



Полученные значения энергий решеток и стандартные энтальпии образования кристаллосольватов иодида кадмия представлены в таблице:

Сольват	$-\Delta_f H^\circ(\text{сольвата})_{(тв)}$, кДж/моль	УПОТ(сольвата), кДж/моль
$[Cd(DMA)_6][Cd_2I_6]$	$787,75 \pm 31,92$	$2561 \pm 31,92$
$[Cd(DMA)_2(DMF)_4][Cd_2I_6]$	$723,99 \pm 15,22$	$2544 \pm 15,22$
$[Cd(DMA)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	$761,45 \pm 16,20$	$2558 \pm 16,20$
$[Cd(DMF)_6][Cd_2I_6]$	$701,59 \pm 12,85$	$2546 \pm 12,85$
$[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$	$867,31 \pm 45,45$	$2640 \pm 45,45$
$[Cd(DMSO)_2(DMA)_4][Cd_2I_6]$	$739,47 \pm 30,59$	$2564 \pm 30,59$
$[Cd(DMSO)_4(DMF)_2][Cd_2I_6]$	$662,59 \pm 43,09$	$2562 \pm 43,09$

Наибольшие абсолютные значение энтальпии образования и энергии кристаллической решетки имеет соединение $[Cd(DMSO)_6][CdI_4]$, для сольватов, содержащих амиды, была обнаружена линейная зависимость стандартной энтальпии образования от соотношения растворителей в координационной сфере комплексного катиона.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проект № 20-33-70025 «Стабильность».

1. H.D.V. Jenkins, L. Glasser. Inorganic Chemistry, 2002, 41(17), 4378–4388.

Квантово-химическое моделирование реакций внедрения в связь $\text{MY}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MY}_2\text{H}_2$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) и $\text{MY}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{MYH}_2$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$)

Боженко К.В., Утеньшев А.Н.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В [1] было высказано предположение о качественном соответствии высот барьеров для оптимальных путей сближения реагентов в реакциях внедрения в связь типа $\text{MY}_n + \text{H}_2 \rightarrow \text{MY}_n\text{H}_2$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) и $\text{MY}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{MYH}_2$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) энергиям синглет-триплетных возбуждений $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$ в молекулах MY_2 и $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$ в катионах MY^+ . Работа посвящена доказательству данного предположения. Оно позволяет судить о соотношениях высот активационных барьеров в реакциях такого типа, не проводя сложных и длительных расчетов ППЭ, но опираясь на данные об энергиях Θ , приведенных в справочной и периодической литературе, что представляет большой интерес для физической и квантовой химии. Одновременно с этим мы хотели дополнительно проверить справедливость нашей модели, позволяющей находить оптимальные пути сближения реагентов в реакциях данного типа, которые отвечают минимальным активационным барьерам. В результате расчетов ППЭ исследуемых реакций мы определили оптимальные пути сближения реагентов, и сопоставили их с энергиями $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$. Расчеты ППЭ выполнены в приближении UHF/6-31G по программе GAUSSIAN-03 [2]. ППЭ рассчитывалась в виде функции двух координат: расстояния R от атома M (C или Si) до центра связи молекулы H_2 и угла между биссектрисой молекулярного угла YMY и линией, соединяющей атом M с центром связи молекулы H_2 . В каждой точке с координатами (R, α) проводилась оптимизация всех остальных структурных параметров систем $\text{MY}_2 + \text{H}_2$. Оптимизированные значения полной энергии в каждой точке ППЭ (E_{tot}) уточнялись в приближении MP4/6-31G* для продукта, изолированных реагентов и особых точек. В качестве особых точек рассматривалась окрестность переходного состояния на данной ППЭ. Уточнение положения переходного состояния для каждой реакции осуществлялось с помощью процедуры поиска переходного состояния (TS). Проверка достоверности переходного состояния выполнялась с помощью процедуры IRC. Энергии вертикальных синглет-триплетных возбуждений $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$ в молекулах MY_2 и $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$ в катионах MY^+ рассчитаны нами в приближении MP4(SDQ)/6-31G* и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. Боженко К.В. Химическая физика, т.14, №12, с.3, 1995.
2. M. J. Frisch et al., *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).

Квантово-химическое изучение необычного строения низкоспиновых хелатных комплексов Cu(II), Co(II), Fe(II), (Mn) (II), Cr(II) и Zn(II) с азолигандами.

Утеньшев А.Н., Боженко К.В., Алдошин С.М., Ткачев В.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Целью работы является выяснение закономерностей строения низкоспиновых хелатных комплексов на основе Cu(II), Co(II), Fe(II), (Mn)(II), Cr(II) и Zn(II) с азолигандами квантово-химическими методами и изучение их электронного строения. Данная работа является продолжением работы [1], где аналогичные комплексы на основе Pd(II) и Ni(II) имеют основное низкоспиновое (синглетное) состояние. Расчеты выполнены в рамках метода DFT в приближении TPSSh/def2tzvp (Cu,Co,Fe,Mn,Cr,Zn)/6-311G*(C,N,O,H) по программе GAUSSIAN-09. Показано, что комплексы атомов металлов с заполненной (Zn), наполовину заполненной оболочкой (Cr) и наполовину заполненной d- подоболочкой (Mn) имеют в газовой фазе в синглетном состоянии тетраэдрическую структуру, тогда как низкоспиновые комплексы на основе металлов Cu(II), Co(II) и Fe(II) имеют необычную куполообразную структуру. Кроме того, необычное строение исследованных комплексов зависит от размера заместителя при атомах азота и определяется стерическими внутримолекулярными контактами. Таким образом, найдена возможность управлять геометрией данных комплексов, и тем самым влиять на электронное их строение. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № АААА-А19-119092390076-7 для Института проблем химической физики Российской академии наук.

1. В.В.Ткачев, К.В.Боженко, А.Н.Утеньшев, С.М.Алдошин, Л.Г.Гуцев Удивительный пример сохранения необычной куполообразной структуры 3,5-ди-(трет-бутил)-2-оксиазобензола Pd^{II} в кристалле и газовой фазе // Известия Академии Наук, серия химическая 2021, №5, с. 847-856.

Моделирование зондовых возмущений в пламени пропилена при высоких давлениях

*Большова Т.А.¹, Князьков Д.А.^{1,2}, Шмаков А.Г.^{1,2}, Герасимов И.Е.¹,
Дмитриев А.М.^{1,2}*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Метод масс-спектрометрического зондирования позволяет изучать структуру пламени на молекулярном уровне. Эта информация необходима как для изучения химии горения различных топлив, так и для построения кинетических механизмов, описывающих эти процессы. В качестве пробоотборника обычно используется конусообразный зонд с отверстием, через которое отбирается проба. Указанный метод нашел широкое применение для исследований пламен при низких и атмосферных давлениях. Ранее были проведены исследования по обоснованию этого метода применительно к пламенам, в которых ширина зоны химических реакций много больше размеров внешнего диаметра кончика пробоотборника, составляющего доли миллиметра [1,2]. Однако во многих случаях при горении газовых пламен при атмосферном и более высоком давлении ширина зоны пламени становится соизмеримой с минимальными размерами такого пробоотборника.

Настоящая работа посвящена изучению влияния зонда на газодинамическую и тепловую структуру пламени и обоснованию зондового метода для случая, когда отношение ширины зоны горения в пламени к внешнему диаметру кончика пробоотборника близко к единице. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными структуры пламени предварительно перемешанной смеси $C_3H_6/O_2/Ar$ (0.054/0.162/0.784, $\phi=1.5$), стабилизированной на плоской горелке, при давлении $p=2\div 5$ атм. Экспериментальные данные получены методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Расчет газодинамического течения газа вблизи пробоотборного зонда в пламени проводился в программном пакете ANSYS Fluent [3]. Поток между горелкой и осесимметричным зондом в потоке моделировался с использованием полного набора уравнений Навье-Стокса, а также с использованием кинетического механизма, включающего 42 соединений и 99 реакций.

В результате расчетов получены поля температур, скорости, которые позволяют определить особенности течения газа около зонда. Моделирование показало, что течение газа внутри зонда подобно течению газа в сверхзвуковой части конического сопла. В центре потока газ расширяется и ускоряется до сверхзвуковых скоростей, что приводит к понижению температуры газа и замораживанию химических реакций. Сравнение полей концентраций стабильных компонентов пламени с экспериментальными результатами показало хорошее согласие. Полученные данные позволяют обосновать применимость зондового метода для изучения химии процессов горения путем

количественных измерений профилей концентрации соединений в пламенах при повышенных давлениях.

1. О.П. Коробейничев, А.Г. Терещенко, и др. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами. - Физика горения и взрыва. 1985. Т. 5, №5. сс. 22-28.

2. P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov A.G. Shmakov (2012): Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure, Combustion Theory and Modelling, DOI:10.1080/13647830.2012.715674

3. Academic Research, Release 19.5.0 for ANSYS 2019 R3, <http://www.ansys.com/>

Горение сферы полиметилметакрилата в воздухе.

Большова Т.А.¹, Шмаков А.Г.^{1,2}, Герасимов И.Е.¹, Коробейничев О.П.¹

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Полиметилметакрилат (ПММА) – синтетический полимер метилметакрилата (ММА, $C_5H_8O_2$), термопластичный прозрачный пластик, широко применяемый в промышленности, строительстве и быту. Благодаря своим свойствам (прозрачности, устойчивости к действию влаги и микроорганизмов, электроизоляционным свойствам) применяется как конструкционный, оптический и декоративный материал. К недостаткам можно отнести его низкую теплостойкость. При температурах выше $200^{\circ}C$ ПММА деполимеризуется с образованием мономера - метилметакрилата. Изучение распространения пожара по таким полимерам является актуальной задачей. CFD (Computational fluid dynamics) - моделирование - точный и доступный на сегодняшний день способ проведения таких исследований.

Целью работы является изучение распространения пламени по криволинейной поверхности ПММА при нормальных условиях. Для этого на основе экспериментальных данных проведено CFD-моделирование процесса горения с включением детальной кинетической модели превращения ПММА. Объектом исследований была сфера из литого ПММА диаметром 40 мм, горение которой протекало в спокойном воздухе. Экспериментально получены профили температуры и концентраций основных продуктов вблизи поверхности горения. Расчет газодинамического течения и горения проводился в программном пакете ANSYS Fluent [1]. Газодинамическое течение моделировалось с использованием полного набора уравнений Навье-Стокса. Для оптимизации расчетов кинетический механизм [2] был сокращен. Химическое превращение компонентов пламени описывалось кинетической

моделью, включающей 29 компонентов и 44 реакций. Процедура редуцирования механизма проводилась с использованием программного комплекса Mechanism Workbench (Kintech Lab) [3].

В результате расчетов получены поля температур, скорости газового потока и концентрации веществ в пламени. Сравнение результатов расчета концентраций стабильных компонентов пламени с полученными экспериментальными данными показало, что предложенная модель удовлетворительно описывает горение сферы из ПММА и может быть применена для описания горения других объектов, в частности горения пластин ПММА.

1. Academic Research, Release 19.5.0 for ANSYS 2019 R3, <http://www.ansys.com/>
2. Т.А. Большова, А.А. Чернов, А.Г. Шмаков, Сокращенный химико-кинетический механизм окисления метилметакрилата в пламенах при атмосферном давлении, Физика горения и взрыва 57 (2) 34-47 (2021)
3. Mechanism Workbench software (Kintech Lab)
<http://www.kintechlab.com/products/mechanism-workbench/>

Наночастицы Cu, Ag, Au, FeO_x и оценка их противоопухолевой и антибактериальной активности.

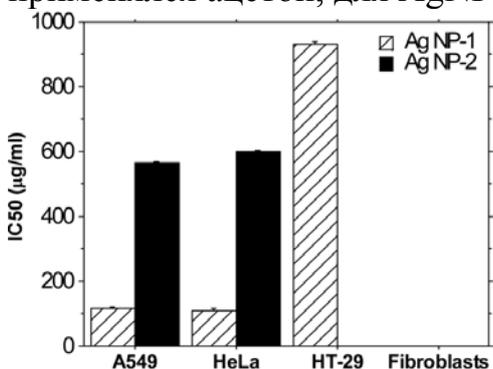
Васильков А.Ю.¹, Наумкин А.В.¹, Бутенко И.Е.¹, Batsalova T.G.²,
Dzhambazov B.M.²,

1. ФГБУН ИНЭОС РАН Москва
2. Plovdiv University, Plovdiv, Bulgaria

Исследован состав и электронная структура наночастиц Cu, Ag, Au и FeO_x, полученных методом металло-парового синтеза (МПС). Установлено, что в зависимости от природы органического реагента и металла, наночастицы характеризуются наличием различных электронных состояний в приповерхностной области. Для меди регистрируются два окисленных состояния металла Cu⁺ и Cu²⁺; для Ag и Au установлено, что наночастицы содержат металлы в состояниях M⁰ и Mⁿ⁺, а Fe присутствует в виде супермагнитного гамма-оксида с размером частиц 6-8 нм.

In vitro изучена противоопухолевая и антибактериальная активность наночастиц. Проведен анализ взаимосвязи состава и структуры наноконструктов с их биологическими свойствами. Исследования проводились с использованием четырех линий клеток человека: трех линий раковых клеток - A549, HeLa, HT-29 и нормальной клеточной линии фибробластов.

Для наночастиц Ag ингибирующая способность изменяется в зависимости от органического растворителя, использованного в МПС: в синтезе AgNP-1 применялся ацетон, для AgNP-2 – изопропанол.



Морфологические изменения раковых клеток возникали после культивирования с различными концентрациями наночастиц в течение 48 ч., а в культурах дермальных фибробластов морфологические изменения не наблюдались.

Раковые клетки регистрировались неправильной формы, с конденсированными ядрами и нарушенной целостностью монослоя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-53-18006 и Национального научного фонда Болгарии проект № КП-06-РУСИЯ/1

Разработка нового низкотемпературного газогенерирующего твердого топлива для систем автономного пожаротушения

Ватуева О.Б., Василевская Н.И., Малкова Н.В., Крестовский А.Н. к.т.н.
ФГУП «ФЦДТ «Союз», Моск. обл., г.Дзержинский

Одним из направлений применения газогенерирующих топлив являются установки пожаротушения автономные твердотопливные (УПАТ), разработанные ФГУП «ФЦДТ «Союз», для тушения пожаров классов А и В, в основу работы которых положен принцип вытеснения из емкости огнетушащего вещества (воды, пены) под действием давления, создаваемого при срабатывании твердотопливного газогенератора.

В результате проведенных исследований впервые разработано низкотемпературное газогенерирующее твердое топливо на основе нитроцеллюлозы и низкочувствительного пластификатора триацетина для применения в газогенераторах УПАТ. В качестве окислителя использован нитрат калия (калиевая селитра).

В состав топлива введены технологические добавки (индустриальное масло и стеарат цинка), стабилизаторы химической стойкости и катализатор горения.

Увеличение объема генерируемого газа на 18 % по сравнению со штатным топливом, снижение содержания к-фазы в продуктах сгорания на 36% и одновременное снижение температуры горения с 1650 К до 1500 К при 4 МПа достигается введением охладителя – азодикарбонамида ($C_2H_4N_4O_2$, $\Delta H_f^\circ = -602,26$ ккал/кг), разлагающегося с эндотермическим эффектом.

Введение в состав топлива армирующей добавки – фторопласта – позволяет улучшить механические и реологические характеристики топлива и облегчает переработку топлива в изделия по технологии проходного прессования. Кроме того, введение фторопласта в топливо позволило увеличить скорость горения топлива и снизить минимальное давление воспламенения. Такое многофункциональное воздействие фторопласта обусловлено изменением структуры материала – образованием в процессе изготовления и переработки тонкодисперсной сетки взаимопроникающих структур (армированной структуры), так и возможным участием фторопласта в качестве окислителя. Образовавшаяся армированная структура предотвращает агломерацию частиц окислителя и катализатора.

Введение в состав оксида титана обеспечило равномерное горение топлива при низких давлениях. Соединения, инертные в термохимическом отношении, то есть имеющие высокую температуру термического разложения и плавления ($T_{\text{разл.}}(TiO_2)=2900^\circ C$, $T_{\text{пл.}}(TiO_2)=1870^\circ C$) стабилизируют процесс горения в связи с образованием высоковязкого буферного слоя на поверхности топлива, способствующего равномерной передаче тепла из газовой и дымогазовой зоны в к-фазу.

Экспериментальные образцы изделий устойчиво воспламеняются с 0,22 МПа, имеют скорость горения $1,2 \div 6,8$ мм/с в интервале давлений $0,22 \div 2,0$ МПа (степенной показатель « v » в законе скорости горения в

интервале давлений $P = 0,5 \div 2,0$ МПа составляет 0,48), не горят при атмосферном давлении.

Топливо изготавливается и перерабатывается по существующей технологии производства двухосновных топлив смешением всех компонентов в определенных пропорциях «сухим» способом с последующим формованием смеси в элементы необходимых размеров и конфигурации по гидропрессовой или шнековой технологиям.

Разработанное топливо апробировано в стендовых газогенераторах при проведении огневых стендовых испытаний с положительным результатом.

Моделирование взаимодействия молекул порфирина в неполярном растворителе

*Миронюк В.Н.¹, Аль Альвани А.Ж.К.¹, Беглецова Н.Н.¹, Гавриков М.В.¹,
Колесникова А.С.^{1,2}, Пожаров М.В.³, Глуховской Е.Г.¹*

1. Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, Саратов
2. Лаборатория теоретической физики Объединенного института ядерных исследований Боголюбова, Дубна
3. Институт химии, Саратовский государственный университет, Саратов

Важным моментом в технологии Ленгмюра-Блоджетт является формирование высокоорганизованных плавающих мономолекулярных слоев на поверхности воды. В этой связи часто возникает проблема – неконтролируемое агрегация молекул, составляющих монослой [1].

В работе представлены данные теоретического исследования методами молекулярной динамики взаимодействия пары молекул порфиринов двух типов с симметричным замещением и с асимметричным замещением: 5,10,15,20-тетра (4-н-метилоксифенил) порфирина (P) и 5-(4 гидроксифенил)-10,15,20-трис (4-н-метилоксифенил) порфирин (P-OH). Мы исследовали три системы, каждая из которых состояла из пары молекул порфирина (P || P, P-OH ↑↑ P-OH или P-OH ↑↓ P-OH) и молекул хлороформа как неполярного растворителя. Было исследовано влияние замещения, различной ориентации асимметрично замещенных молекул, а так же температуры на геометрию и энергию системы. Численный эксперимент при температурах 293; 313; 333; 354 К выявил немонотонное влияние температуры на межмолекулярное расстояние.

Полная энергия системы с параллельным расположением молекул порфиринов (P-OH ↑↑ P-OH) была выше, чем в случае антипараллельным расположением (P-OH ↑↓ P-OH).

Полученные результаты показывают, что молекулы симметрично и асимметрично замещенного порфирина образуют истинный раствор с хлороформом. Наличие слабого межмолекулярного взаимодействия является некритичным и не приводит к образованию агрегатов, расстояния между асимметрично-замещенными молекулами P-OH было меньше, чем в случае двух молекул P.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

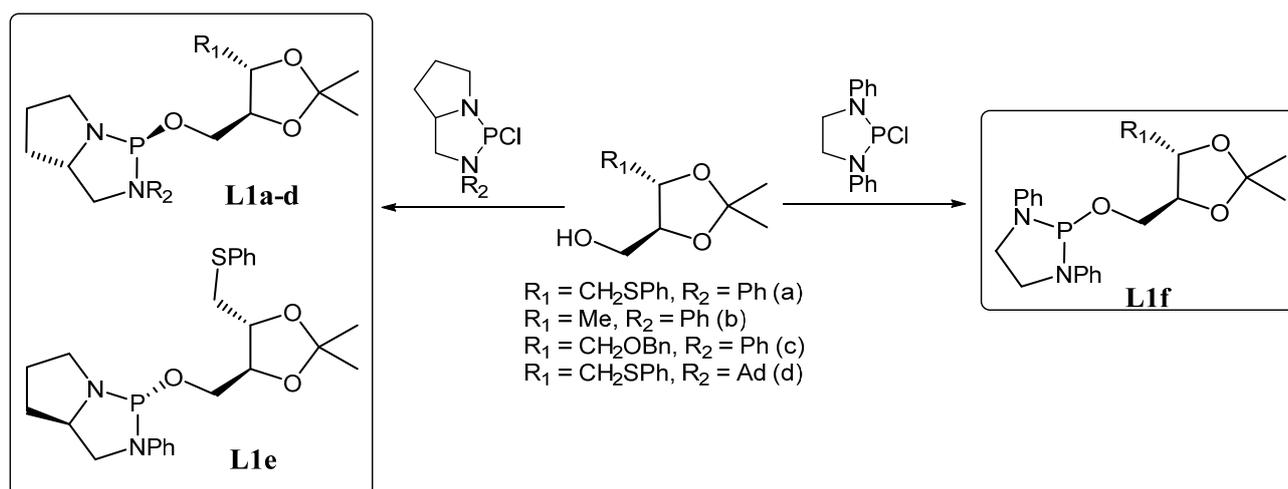
1. Chumakov A.S. et al. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-n-octyl-4-p-cyanobiphenyl thin films / BioNanoScience. 2017. – Т.7. №4. – С.666-671.

Новые *P,S*-бидентатные диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения.

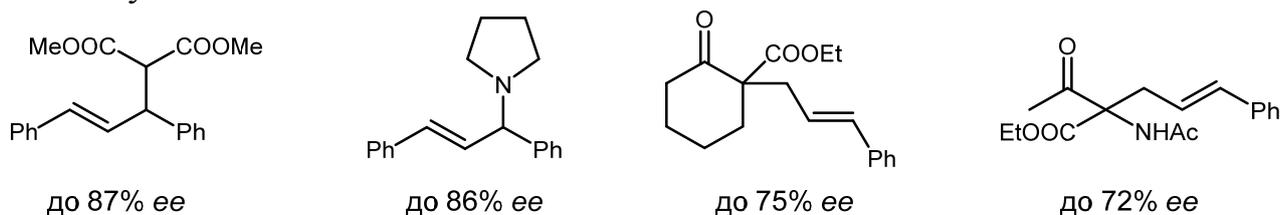
Гаврилов В.К., Васильев Р.М., Рудь Е.С.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

P,S-бидентатные диамидофосфитные лиганды представляют редкую группу индукторов хиральности. При этом использование лигандов с разными донорными атомами обеспечивает дополнительную структурную и электронную асимметрию, что может благоприятно сказаться на энантиоселективности асимметрических каталитических реакций. В литературе известны примеры применения *P,S*-бидентатных лигандов, которые демонстрируют их высокую результативность в широком спектре асимметрических превращений.

Прямым фосфорилированием различных 1,4-тиоэфирспиртов получена небольшая библиотека неизвестных ранее *P,S*-бидентатных диамидофосфитных лигандов.



Они протестированы 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-ацетиамидо-3-оксобутаноатом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

Исследование электрофотофизических характеристик ИК-фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек HgTe

Гак В.Ю.¹, Гадомская А.В.¹, Спириин М.Г.¹, Юлдашева Д.К.², Кацаба А.В.^{3,4},
Бричкин С.Б.¹, Разумов В.Ф.^{1,2,3}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФФФХИ МГУ, Москва
3. НИУ МФТИ, Долгопрудный
4. ФИАН, Москва

Высококочувствительное фотодетектирование является основой для различных оптоэлектронных приложений, включая спектроскопию, визуализацию, дистанционное зондирование, медицинскую диагностику и и т. д. В последнее десятилетие проводятся активные исследования систем ИК-визуализации, направленные на повышение рабочей температуры и использование более дешевых материалов и технологий. Фотодетекторы инфракрасного диапазона (ИКФД), основанные на полупроводниковых коллоидных квантовых точках (ККТ), вызывают большой интерес, так как они являются удобной и недорогой альтернативой существующим системам в ближнем и средневолновом диапазоне. Фотодетектирование в ИКФДККТ основано на фотопроводимости твердых пленок, состоящих из наночастиц. Для них могут быть достигнуты высокие значения токовой чувствительности и обнаружительной способности.

Целью данной работы было исследование электрофотофизических характеристик лабораторных образцов ИКФДККТ на основе HgTe, нанесенных на золотые гребенчатые электроды методом «*dip-coating*». Толщина каждого наносимого слоя соответствует примерно 12–13 нм, т. е. 2–3 слоям плотноупакованных ККТ с лигандной оболочкой. Молекулы олеиновой кислоты, образующие лигандные оболочки синтезированных ККТ, полностью заменялись на этандитиол (EDT) в процессе обработки слоя в растворе EDT в изопропанол, в результате чего проводимость слоя возрастает. Из данных оптической и атомно-силовой микроскопии следует, что полученные слои достаточно равномерные, без пустот и трещин.

На созданной нами установке измерены вольт-амперные характеристики образцов в процессе послойного нанесения ККТ HgTe и замены их лигандной оболочки, при действии света полупроводникового лазера ($\lambda=0,98$ мкм) и имитатора абсолютно чёрного тела ($T_M=450$ °С, $\lambda_{max}=4,0$ мкм). Получены значения токовой фоточувствительности S_I и обнаружительной способности (*detectivity*) D^* образцов, продемонстрирована возможность создания фотодетекторов на основе ККТ HgTe, обладающих высокой чувствительностью к ИК-свету. По мере наращивания фоточувствительного слоя величины S_I и D^* существенно возрастают. Это является показателем улучшения качества слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

Моделирование изменения формы эритроцита в процессе везикуляризации

Гисич А.В.^{1,2}, Ястребова Е.С.^{1,2,3}, Гилев К.В.^{1,2}, Мальцев В.П.^{1,2}

1. ИХКГ В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

3. Национальный медицинский исследовательский центр им. Е.Н. Мешалкина, Новосибирск

Популяция эритроцитов постоянно меняется. Около 2 миллионов клеток поступают в кровоток из костного мозга типичного здорового взрослого человека каждую секунду, и примерно такое же количество клеток выводится организмом из кровотока. Типичный эритроцит циркулирует в течение 100–120 дней, затем перерабатывается и заменяется. Многие характеристики меняются в течение жизни эритроцитов в периферическом кровообращении: объем и масса гемоглобина уменьшаются примерно на 20% и 15% соответственно, площадь поверхности уменьшается, отношение поверхности к объему увеличивается. Известно, что данные изменения происходят главным образом за счет везикуляризации. Однако, некоторые исследования утверждают, что везикуляризация не может учитывать весь объем и потерю гемоглобина эритроцитами, поскольку сумма потерянного объема или массы гемоглобина в пузырьках значительно меньше, чем потеря клетками. Также было подсчитано, что в эритроците в целом недостаточно мембраны, чтобы упаковать 20% гемоглобина в виде пузырьков.

К сожалению, на данный момент не существует точного описания изменения формы эритроцита в процессе старения с учетом размера отщепляемых везикул, а также понимания имеет ли скорость везикуляризации зависимость от возраста эритроцита.

Таким образом, целью данной работы являлся поиск оптимальной модели изменения формы эритроцита в процессе старения. Для этого были проведены расчёты параметров эритроцита, основанные на оптической модели, при везикуляризации с учетом вариации размеров отщепляемых везикул и начальных параметров эритроцита (объем и индекс сферичности). Установлено изменение скорости везикуляризации, приводящее к наблюдаемым в эксперименте изменениям формы эритроцита и концентрации гемоглобина с течением жизненного цикла клетки.

В результате моделирования представляется возможным построить зависимости индекса сферичности, объема и площади поверхности от времени циркуляции эритроцита в кровотоке, что в дальнейшем помогает судить о законе изменения везикуляризации в процессе старения и обнаружения патологий.

Метод углового вращения вектора намагниченности для определения параметров аморфных ферромагнитных микропроводов на основе кобальта

Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Любимов Б.Я.¹, Попова А.В.¹, Гореликов Е.С.³,
Гудошников С.А.^{1,3}

1. ИЗМИРАН, г. Москва

2. Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва

3. НИТУ «МИСиС» г. Москва

В данной работе развита низкочастотная модель перемагничивания микропроводов с небольшой отрицательной константой магнитострикции для тех случаев, когда отклик намагниченности микропровода может выходить за пределы линейного приближения. Проведен анализ влияния произвольных воздействующих циркулярных и продольных магнитных полей на процесс перемагничивания микропровода, включая гистерезисный режим. Получены характерные зависимости амплитуды электродвижущей силы, U_{2f} , возникающего в приемной катушке, навитой на микропровод. Установлено, что в области сравнительно малых воздействующих циркулярных и продольных магнитных полей, сигнал U_{2f} может иметь область с противоположным знаком. Показано, что для случая небольших амплитуд возбуждающего тока, максимальный сигнал ЭДС, U_{2f} , достигается при значении продольного поля равного по величине эффективному полю анизотропии микропровода, $H_z = H_{a,eff}$. Дальнейшее развитие модели допускает учет недиагональных компонент тензора закалочных напряжений микропровода на величину ЭДС, U_{2f} , возникающей в приемной катушке.

Метод малоуглового вращения вектора намагниченности [1] был использован для проверки предложенной модели и для тестирования аморфных микропроводов на основе Co, покрытых стеклянной оболочкой. В ходе экспериментов измерялась амплитуда второй гармоники электродвижущей силы U_{2f} , возникающей в приемной катушке при протекании переменного электрического тока (частота f) по микропроводу, как функция приложенного внешнего магнитного поля, при различных механических растягивающих напряжениях. Из сравнения теоретических и экспериментальных данных были определены эффективное поле анизотропии $H_{a,ef}$, константа магнитострикции λ_s и амплитуда остаточных закалочных напряжений, $\Delta\sigma$, исследуемых микропроводов. Полученные результаты позволяют наметить пути выбора или обработки микропровода для оптимизации работы магнитного датчика на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 20-19-00607.

[1] S. Gudoshnikov, et al., J. Magn. Mater. 387 (2015) 53-57.

Изучение ядерной динамики вибронно связанных катионных состояний *цис*-дихлорэтилена в рамках многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри (МСТДН)

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

1. ИГУ, Иркутск

2. ИрИХ СО РАН, Иркутск

Фотоэлектронные спектры валентной области *цис*-дихлорэтилена, полученные в нашей недавней работе, свидетельствуют о наличии вибронного связывания поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) низших возбужденных состояний катион-радикала A^2B_2 , B^2A_1 , C^2A_2 , образующихся в результате ионизации молекулярных орбиталей $9b_2$ (σ_{ClLP}), $10a_1$ (σ_{ClLP}), $2a_2$ (π_{ClLP}), соответственно, что было подтверждено теоретически в рамках линейной вибронной модели (LVC) с использованием вариационного подхода для стационарного уравнения Шрёдингера [1]. Развитием предшествующей работы стало рассмотрение ядерной динамики системы в рамках подхода МСТДН. Использование волнового пакета (ВП), представленного в базисе одночастичных функций, позволило учесть, все 12 колебательных мод, объединенных в 5 частиц. Пропагация ВП проводилась в течение 300 фс. Необходимые для параметризации модели ППЭ и колебательные частоты основного состояния получены из неэмпирических расчетов на уровне OVGF/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ соответственно.

Спектральная огибающая, полученная в подходе МСТДН, находится в хорошем согласии с предшествующими экспериментальными и теоретическими данными. Фемтосекундная ядерная динамика на ППЭ состояний A^2B_2 , B^2A_1 , C^2A_2 обусловлена системой низколежащих конических пересечений. При вертикальном переносе ВП на ППЭ состояния B^2A_1 происходит быстрое, перераспределение заселенности между адиабатическими минимумами A^2B_2 и B^2A_1 . За исключением небольших осцилляций, для стабилизации заселенностей достаточно ~ 100 фс. Аналогичная быстрая стабилизация (за ~ 50 фс) получена при переносе ВП на ППЭ состояния C^2A_2 . При вертикальном переносе ВП на ППЭ низшего состояния A^2B_2 его заселенность сохраняется постоянной и близкой к 1; наблюдается лишь незначительное (< 0.1) заселение состояния B^2A_1 . Таким образом, особенности ядерной динамики на ППЭ низших состояний катион-радикала *цис*-дихлорэтилена обусловлены наличием между ними вибронного связывания.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ No. FZZE–2020–0025.

1. Trofimov, A.B.; Powis, I.; Menzies, R.; et al. // J. Chem. Phys. 2018, 149 (7).

Влияние электрического поля на взаимодействие СО с окисленными наночастицами состава CuNi, нанесенными на графит

Гатин А.К., Гришин М.В., Озерин С.А., Простнев А.С., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Ранее нами изучалось взаимодействие СО с наночастицами меди, платины и др. Адсорбция СО на окисленной поверхности таких частиц приводила к восстановлению оксида до металла и образованию СО₂. Однако эту реакцию можно ускорить или замедлить с помощью внешнего электрического поля. В этом процессе существенную роль играет размерный эффект, т.к. только для наночастиц диаметром порядка 1-10 нм наблюдается ускорение или ингибирование химических процессов. Цель данной работы состояла в определении влияния электрического поля на восстановление нанесенных на графит окисленных медно-никелевых наночастиц в СО.

Медно-никелевое наноструктурированное покрытие на поверхности пиролитического графита (ВОПГ) получено методом пропитки. На графит последовательно наносились прекурсоры – водные растворы нитратов никеля и меди с концентрацией металла 2×10^{-3} мг/мл, высушивались на воздухе и отжигались при $T = 600$ К в вакууме и в водороде ($P_{H_2} = 1 \times 10^{-6}$ мбар) в течение нескольких часов. Форма, размеры и электронное строение наночастиц контролировались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

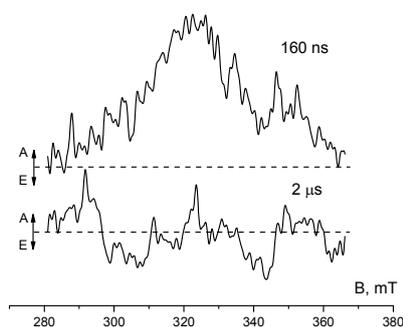
На графите находятся как в составе скоплений, так и изолированные полусферические металлические наночастицы диаметром 4-8 нм. Окисление наночастиц кислородом ($P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$ мбар) проводилось непосредственно в установке, в результате чего на их поверхности образовалась оксидная пленка с запрещенной зоной шириной 0.4-0,8 эВ. Во время экспозиции в СО ($P_{CO} = 1 \times 10^{-6}$ мбар) на окисленные наночастицы подавались электрические потенциалы φ различной величины: -1 В, 0, +1 В, +5 В, +10 В относительно потенциала земли. Оказалось, что при $\varphi \leq +1$ В происходит восстановление от 80% ($\varphi = 0$ эВ) до 95 % ($\varphi = -1$ и +1 В) окисленной поверхности наночастиц. Однако при $\varphi \geq +5$ В доля восстановленных участков не превышает 28 %. Отметим что в аналогичных условиях окисленные наночастицы никеля не восстанавливаются, а для окисленных наночастиц меди наблюдается яркая зависимость эффективности взаимодействия СО и оксидов меди от знака приложенного к образцу потенциала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00419).

Синглет-триплетное деление возбуждения в пленках β -каротина

Грязнов А.А., Клемина И.Б., Проскуряков И.И.
ИФПБ РАН, Пущино

Процесс синглет-триплетного деления возбуждения в последние годы интенсивно исследуется, поскольку, в частности, он может быть применен для повышения эффективности работы фотопреобразователей солнечной энергии [1]. Согласно современным представлениям, промежуточной стадией этого разрешенного по спину процесса является т.н. состояние двутриплетного комплекса $[T, T]$. Исследование оптических свойств этого состояния сталкивается со значительными трудностями, поскольку они слабо отличаются от свойств изолированных триплетов. Ранее нами было показано, что в пленках каротиноидов, выделенных из пурпурных фотосинтезирующих бактерий, наблюдаются сигналы ЭПР со свойствами, позволяющими идентифицировать их как принадлежащие двутриплетным комплексам. Указанные пленки содержали смесь различных каротиноидов, что усложняет интерпретацию результатов. В данной работе мы изучали препараты чистого синтетического β -каротина методом ЭПР высокого временного разрешения. Образцы получали высушиванием раствора β -каротина в тетрагидрофуране



непосредственно в ЭПР трубке. Измерения проводили двумя способами - прямой регистрацией спектров ЭПР и измерением кинетических кривых в 50 точках спектра с последующим глобальным анализом данных. На рисунке приведены спектры ЭПР, полученные прямой регистрацией сигнала при двух задержках после возбуждающей вспышки света. Форма спектра при задержке 2 мкс характерна для триплетов каротиноидов. Спектр, полученный при задержке 160 нс, имеет необычную форму. Кинетический анализ показал, что этот спектр является предшественником спектра, возникающего при больших задержках. На основании этого мы предполагаем, что он принадлежит состоянию двутриплетного комплекса $[T, T]$. Анализ формы спектра и его спиновой поляризации требуют дальнейшего исследования.

ААГ уведомляет о финансовой поддержке научного проекта РФФИ № 20-33-90024 (Аспиранты).

[1] Casillas, R.; Papadopoulos, et al. Molecular insights and concepts to engineer singlet fission energy conversion devices // Energy & Environ. Sci., 2020, vol. 13, p. 2741

Деструкция вирусов гриппа гетерополикислотами

*Далидчик Ф.И.¹, Лопатина О.В.², Балашов Е.М.¹, Бакланова О.В.²,
Гущина Е.А.², Ивашкевич Н.М.³, Исаева Е.И.², Ковалевский С.А.¹,
Кулак А.И.³, Мезенцева М.В.², Федякина И.Т.²*

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
2. НИЦ ЭиМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, г. Москва
3. ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск

Быстрые мутации вирусов гриппа приводят к появлению опасных резистентных штаммов, с чем связана необходимость постоянных поисков новых лекарственных препаратов широкого противовирусного спектра. Одно из направлений этих поисков предполагает применение неисчерпаемого класса полиоксометаллатов (ПОМ) – неорганических соединений, обладающих противовирусными, антибактериальными и противораковыми свойствами. Природа уникальных биологических свойств ПОМ, однако, до сих пор не установлена. Механизмы большинства биохимических процессов, формирующих эти свойства, часто остаются неизвестными.

В наших работах на примере вирусов гриппа А/Aichi/1/68 и А/California/07/09 изучались механизмы инактивации оболочечных вирусов посредством их разрушения гетерополикислотами Кеггина (ГПК) и их солями. Впервые было установлено, что в физиологических условиях ($\sim 300^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 7,5$) при цитотоксических концентрациях ГПК (порядка 50 - 100 мкМ) за времена менее суток в определённой степени разрушенными могут быть все составляющие вирусных частиц (ВЧ), липидные (мембраны) и белки, внешние (гликопротеины, образующие систему шипов) и внутренние (матриксная оболочка М1). Примеры полностью или частично разрушенных частиц вирусов гриппа отчётливо видны на ЭМ-снимках, полученных методом контрастирования с применением трансмиссионного микроскопа JEOL 100XC.

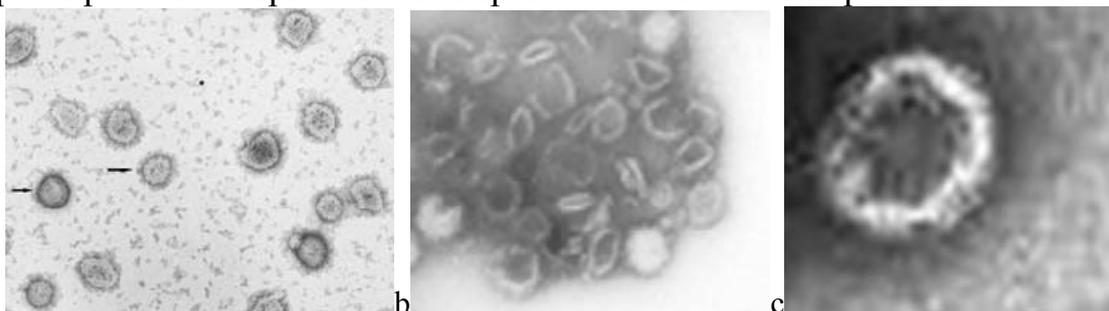


Рис. 1. ЭВ-изображения частиц вирусов гриппа А/Aichi/1/68. а) интактные частицы (контрольное изображение), б) вирусные частицы после воздействия на них $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (100 мкМ, длительность инкубации в растворах ГПК 1 час, $\text{pH} = 6,5$), в) вирусная частица с деформированной и перфорированной оболочкой, с частично сохранившимися шипами.

Структура гликопротеиновых шипов обычно хорошо видна на ЭМ-снимках. О разрушении матриксного белка М1, удерживающего дистальные участки трансмембранных гликопротеинов, можно судить по появлению

частиц неправильной (несферической) формы, а также частиц с поверхностными вмятинами или сквозными микроотверстиями в оболочке (в отдельных случаях с признаками вытекающих белков. Впервые было установлено, что при прочих равных условиях характер разрушения ВЧ зависит не только от элементного состава ГПК, но и от среды культивирования изучаемых вирусов. (Повышенная степень разрушения наблюдается для ванадий содержащих ГПК и ВЧ, культивированных на куриных эмбрионах.)

Все новые особенности разрушения ВЧ гриппа растворами ГПК и их солей, установленные методами просвечивающей ЭМ -микроскопии и титрования (по гемагглютинирующей и инфекционной активности) находят объяснение в рамках предложенной нами протонно-анионной модели, последовательно учитывающей начальное истощение мембранного холестерина многозарядными анионами, образование в мембранах нанопор, через которые внутрь проникают протоны среды, закисляющие и растворяющие белки М1, травление мембран анионами ГПК (превращающее нанопоры в сквозные, хорошо различимые ЭМ-снимках, микроотверстия) и, заключительный, анионный лизис фрагментов полых липидных мембран.

Предложенная интерпретация всей совокупности имеющихся экспериментальных данных приводит к выводу о сильной (аррениуссовской) температурной зависимости инактивации оболочечных вирусов гетерополикислотами и самоперфорации холестерин-истощённых билипидных вирусных мембран. Одновременно предлагается простое объяснения общей природы уникальных биологических свойств полиоксометаллатов (при концентрациях порядка цитотоксических). В основе этих свойств может лежать общий, недавно обнаруженный нами, биохимический эффект - истощение многозарядными анионами мембранных слабосвязанных липидов. Для бездефектных мембран к таким липидами относятся холестерин и сфингомиелин. Для перфорированных мембран это липиды, обрамляющие сквозные отверстия.

Ab-initio моделирование диаманов на основе малослойного муарового графена

Демин В.А., Квашнин Д.Г., Чернозатонский Л.А.
ИБХФ РАН, Москва

Полное гидрирование или фторирование бислоевого графена приводит к образованию межслоевых связей - образуется полностью sp^3 гибридная структура, названная диаманом [1]. Обычные диаманты на основе бислоев в AA- или AB- упаковке уже хорошо изучены и с 2019 года их синтезируют различными методами.

Данная работа посвящена диаманам нового типа, основой которых является малослойный муаровый графен. Слои в таком графене повернуты относительно друг друга и адсорбция атомов водорода или фтора приводит к образованию структуры, существенно отличающейся от обычных малослойных диамантов [2].

Структурные особенности изучены на примере диамантов, полученных из соразмерных графенов, состоящих из 2-10 слоев с углом их поворота относительно друг друга 21.8° и 27.8° [3,4]. Методом теории функционала электронной плотности были рассчитаны энергии формирования гидрированных и фторированных диамантов. Показано, что фторирование является энергетически более предпочтительным, чем гидрирование, муаровые диаманты менее выгодны по сравнению с обычными AA- и AB-диамантами. Как и диаманты на основе двуслойного графена, малослойные диаманты обладают запрещенной зоной более 3 эВ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00558). Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительного кластера межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

- 1 L.A. Chernozatonskii, V.A. Demin, and D.G. Kvashnin, *C* 7, 17 (2021).
- 2 A.G. Kvashnin, L.A. Chernozatonskii, B.I. Yakobson, and P.B. Sorokin, *Nano Letters* 14, 676 (2014).
- 3 L.A. Chernozatonskii, V.A. Demin, and D.G. Kvashnin, *Appl. Phys. Lett.* 117, 253104 (2020).
- 4 L.A. Chernozatonskii, K.P. Katin, V.A. Demin, and M.M. Maslov, *Applied Surface Science* 537, 148011 (2021).

Детонационные наноалмазы как адсорбенты урана и тория.

Карманов А.П.¹, Долматов В.Ю.², Кочева Л.С.³, Рачкова Н.Г.¹, Богданович Н.И.⁴, Алмазова Н.С.²

1. ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
2. Федеральное государственное унитарное предприятие “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”, Санкт-Петербург
3. ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
4. Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск

В работе авторы использовали 3 образца алмазной шихты (АШ-1 из тротила, АШ-2 из тротил-гексогеновой смеси, АШ-3 – из тетрила) и 1 образец детонационных наноалмазов (ДНА-из тротил-гексогеновой смеси).

До 99% радионуклидов связываются с 4-мя образцами достаточно прочно и удерживаются при длительном контакте в H_2O и водном растворе CH_3COONH_4 .

Показатель необратимой адсорбции ДНА в 1,5-1,8 раз выше, чем для других образцов (для АШ).

Максимальную удельную поверхность в $577 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет АШ-1.

Значительная часть тория (до 88%) удерживается наноалмазными материалами очень прочно, что указывает на механизм хемосорбции. Уран удерживается слабее – до 52%.

Заключение:

1. Изучены сорбционные свойства углеродных наноматериалов с различным содержанием детонационных наноалмазов (ДНА) в отношении тяжелых естественных радионуклидов ^{238}U и ^{232}Th .

2. Показана возможность очистки водных сред с низким содержанием урана (1,2 мкг/мл) и тория (1,0 мкг/мл). Установлено, что степень адсорбции S варьирует в интервале 87,9 %–92,1 % для U(VI) и в интервале 91,0–98,0 % для Th(IV) .

3. Впервые установлены показатели десорбции U и Th на наноалмазах при контакте с дистиллированной водой, водными растворами ацетата аммония и соляной кислоты. Показано, что наиболее высокими показателями необратимой адсорбции U и Th характеризуется образец с максимально высоким содержанием ДНА.

4. Исследована поверхностно-пористая структура образцов и установлено, что УПП-БЭТ находится в интервале величин от 206 до $577 \text{ м}^2/\text{г}$.

5. Вычислены коэффициенты линейной корреляции R между показателями сорбции–десорбции радионуклидов и параметрами поверхностной структуры образцов. Анализ полученных данных позволяет сделать предположение о поливариантности механизмов адсорбции радионуклидов.

Зависимость теплотворной способности веществ от их кислородного баланса

Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.², Эйдельман Е.Д.³, Myllymäki V.⁴, Vehanen A.⁴,
Дорохов А.О.⁵, Марчуков В.А.¹, Козлов А.С.¹, Нарыжный С.Ю.¹, Смирнова А.З.¹

1. ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия
2. ИСПМ РАН, г. Москва, Россия
3. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
4. “CarbodeonLtd. Oy”, г. Вантаа, Финляндия
5. АО “Завод “Пластмасс”, г. Копейск, Челябинская область, Россия

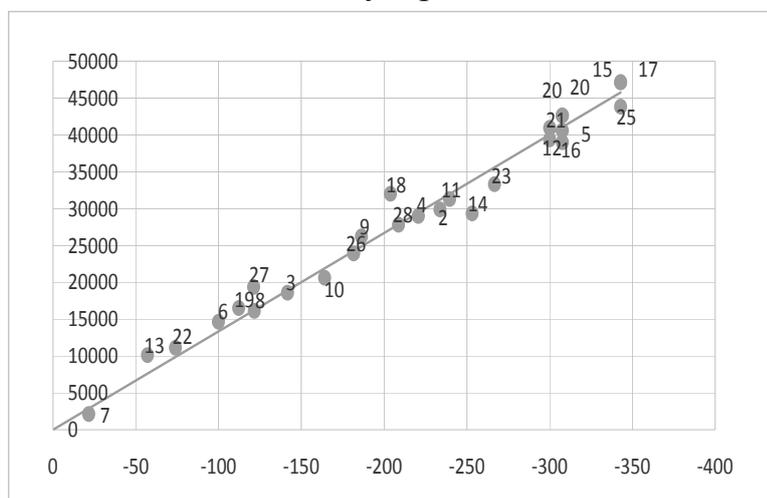
Д.И. Менделеев для всех видов природного топлива предложил свою эмпирическую формулу теплотворной способности топлива:

$$Q_H = 0,339[C] + 1,025[H] + 0,1085[S] - 0,1085[O] - 0,025[W] \quad (1),$$

где в скобках указано процентное (мас. %) содержание соответствующих элементов в составе топлива. Однако, для органических соединений Q_H дал разброс погрешности от 3 до 18%. Ориентировочное значение Q_H горючего с меньшей погрешностью (не >5%) можно определить по кислородному балансу (КБ) вещества, определяемому для соединений $C_aH_bN_cO_d$, по широко известной формуле:

$$КБ = \frac{[d - (2 \cdot a + \frac{b}{2})] \cdot 16}{M.M.} \cdot 100\% \quad (2),$$

где М.м. – молекулярная масса вещества.



2 – амилацетат; 3 – аммиак; 4 – ацетон; 5 – бензол; 6- гидразин; 7 – гексоген; 8 – глицерин; 9 – димерилформамид (ДМФА); 10 – диметилсульфоксид (ДМСО); 11 – изопропанол; 12 – нафталин; 13 – оксид углерода; 14 – пиридин; 15 – полипропилен; 16 – полистирол; 17 – полиэтилен; 18 – ПЭПА, полиэтилен полиамин; 19 – сахар; 20 – стирол; 21 – толуол; 22 – тринитротолуол; 23 – углерод; 25 – циклогексан; 26 – этилацетат; 27 – этиленгликоль; 28 – этиловый спирт.

Рис.1. Зависимость теплотворной способности топлив (y_i) от их кислородного баланса (x_i).

Данную прямую описывает уравнение $y = 0,1387x$, МДж/кг, где y – теплотворная способность вещества, МДж/кг, а x – абсолютная величина кислородного баланса, %.

DFT-моделирование адсорбции водорода на биметаллических кластерах Au_nNi_m, Au_nCu_m и Cu_nNi_m, n+m=13

Дохликowa Н.В., Харитонов В.А., Озерин С.А., Доронин С.В., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

ФИЦ ХФ РАН, Москва

С помощью квантово-химического моделирования в приближении теории функционала плотности (ТФП, DFT) исследована адсорбция атомарного H на биметаллических кластерах AuNi, AuCu и CuNi. Были рассчитаны изменения плотности состояний при адсорбции H и энергия связи атома в различном локальном окружении на поверхности кластеров. Для расчетов использовались программные пакеты QuantumEspresso 5.1.1 [1] и OpenMX 3.8 [2].

Основными факторами изменения адсорбционных свойств биметаллических кластеров являются атомная трансформация, приводящая к повышению/понижению плотностей состояний, и перенос заряда [3]. DFT-моделирование показало, что в кластерах AuCu и AuNi с большим различием равновесных расстояний составляющих элементов преобладающим оказывается влияние атомной трансформации. Энергия связи атома H на подсистеме Au уменьшается, а на подсистемах Cu/Ni увеличивается по сравнению с монометаллическими кластерами, что коррелирует с изменениями энергетических спектров под влиянием атомной трансформации, а именно понижением плотности состояний на подсистеме Au и повышением на подсистемах Cu/Ni. В кластерах CuNi с практически одинаковыми равновесными расстояниями составляющих элементов преобладающим оказывается влияние переноса заряда. Энергия связи атома H на отрицательно заряженной подсистеме Cu увеличивается, а на положительно заряженной подсистеме Ni - уменьшается. При адсорбции атома H плотность состояний в кластерах AuCu и AuNi качественно изменяется также как и в монометаллических кластерах. При этом в кластере CuNi плотность состояний атомов Ni и Cu практически не изменяется. Полученные результаты моделирования хорошо коррелируют с результатами экспериментов, проведенных с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии [4].

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы АААА-А20-120013190076-0), а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00419).

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН (МСЦ РАН).

1. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. // J. Phys. Condens. Matt. V. 29(46), 30(2017).
2. 24. T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. V. 69(19), 19(2004).
3. B. Hammer, J.K. Norskov // Surf. Sci. V. 359(1-3), 306(1996).
4. M.V. Grishin, A.K. Gatin, N.V. Dokhlikova et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. V. 13(1), 9(2019).

Радиационно-индуцированные превращения комплексов HCN с C₂ углеводородами в условиях низкотемпературной матричной изоляции

Драбкин В.Д.

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

Изучение фотолиза и радиолиза в конденсированных молекулярных средах, как правило, не позволяет раскрыть детальные механизмы происходящих превращений. Метод матричной изоляции используется для исследования механизмов первичных превращений молекул под действием излучения в отсутствие межмолекулярных реакций. При этом, бимолекулярные комплексы, изолированные в инертных матрицах, являются переходными объектами, в которых можно наблюдать влияние межмолекулярных взаимодействий на протекание первичных радиационно-химических или фотохимических превращений исследуемого соединения. Цианистый водород, ацетилен, этилен и этан были обнаружены на Титане и других космических объектах [1],[2]. Предполагается, что цианистый водород участвует в формировании предбиологических молекул в космическом пространстве под действием излучений различных энергий. Фотохимия комплексов HCN с ацетиленом и этиленом исследовалась в низкотемпературной матрице аргона [3][4]. Радиационная химия или фотохимия комплекса HCN...C₂H₆ в литературе не представлена. В данной работе изучается радиационная химия систем HCN/C₂H₂, HCN/C₂H₄ и HCN/C₂H₆ в различных матрицах благородных газов (Ar, Kr и Xe). Облучение проводилось с помощью рентгеновской трубки с максимальной энергией 30 кэВ, на всех этапах эксперимента записывались ИК-спектры при температуре 6 К.

В результате работы были получены спектроскопические характеристики и построены кривые расходования комплексов HCN...C₂H₂, HCN...C₂H₄ и HCN...C₂H₆ в матрицах Ar, Kr и Xe в процессе радиолиза. Выделено три основных канала деградации комплексов: изомеризация, дегидрирование и сборка нитрилов и изонитрилов. Предложены механизмы образования нитрилов и изонитрилов различного состава в результате радиационно-индуцированных процессов. Обсуждаются различия фотохимии и радиационно-химии комплексов в низкотемпературных матрицах.

Литература

- [1] M. A. Cordiner *et al.*, "Ethyl Cyanide on Titan: Spectroscopic Detection and Mapping Using Alma," *Astrophys. J.*, vol. 800, no. 1, p. L14, 2015.
- [2] M. J. Mumma and S. B. Charnley, "The Chemical Composition of Comets — Emerging Taxonomies and Natal Heritage," *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 49, pp. 471–525, 2011.
- [3] A. Toumi, N. Piétri, and I. Couturier-Tamburelli, "Infrared study of matrix-isolated ethyl cyanide: Simulation of the photochemistry in the atmosphere of Titan," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 45, pp. 30352–30363, 2015.
- [4] A. Toumi, I. Couturier-Tamburelli, T. Chiavassa, and N. Piétri, "Photolysis of astrophysically relevant acrylonitrile: A matrix experimental study," *J. Phys. Chem.*, vol. 118, no. 13, pp. 2453–2462, 2014.

Аналитическое решение квантового уравнения Лиувилля для ДКС

Дубина Ю.М.
ИПУ РАН, г. Москва

В соответствии с [1] динамика двухуровневой квантовой системы (ДКС) управляется квантовым уравнением Лиувилля, в качестве состояния которого является матрица плотности $\tilde{\rho}(t)$:

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{2}(i \cdot [H(t), \tilde{\rho}(t)] + \{G, \tilde{\rho}(t)\}), \quad \hbar = 1. \quad (1)$$

Далее (1) преобразуется к виду

$$\frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} = -\frac{1}{2}(C(t)\tilde{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t)D(t)). \quad (2)$$

Преобразуем систему (2), с помощью произведения Кронекера, к векторному виду, где 4-хмерный вектор состояния системы образован из элементов матрицы плотности. К полученной векторной системе применим приближение «вращающейся волны» (ПВВ) и, в результате, получим систему с постоянными коэффициентами. Этой системе соответствует матричная система:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{1}{2}(A\rho(t) + \rho(t)A^*). \quad (3)$$

Решение уравнения (3) формально представимо следующим образом:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{t}{2}A} \hat{\rho}(0) e^{-\frac{t}{2}A^*}. \quad (4)$$

В результате реального вычисления матричной экспоненты $e^{-\frac{t}{2}A}$ и ряда преобразований получаем аналитические выражения для заселённостей и когерентностей ДКС. Сопоставление этих выражений с результатами компьютерного моделирования процессов в ДКС свидетельствует об их тождественности, что и иллюстрируется приводимыми графиками. Эта тождественность ограничена пределами применимости ПВВ, что не является обременительным.

1. Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика. – М.: Физматлит, 2003. – 512 с.

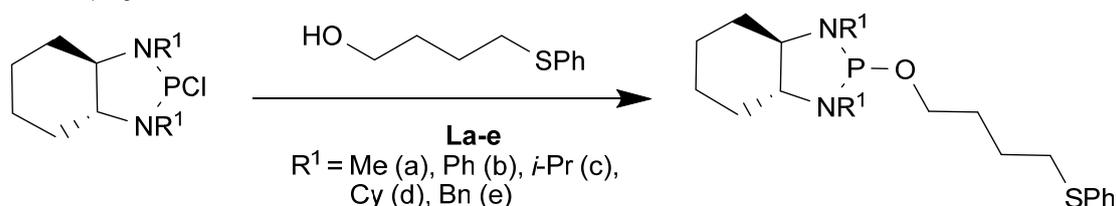
Каталитические системы на основе хиральных лигандов, содержащих диазафосфолидиновый цикл

Жеглов С.В.¹, Новиков И.М.¹, Ширяев А.А.²

1. ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань

2. ФГБОУ ВО Тюменский государственный университет, г. Тюмень

Новые лиганды были синтезированы путем фосфорилирования тиоспирта 4-(фенилтио)бутан-1-ол.

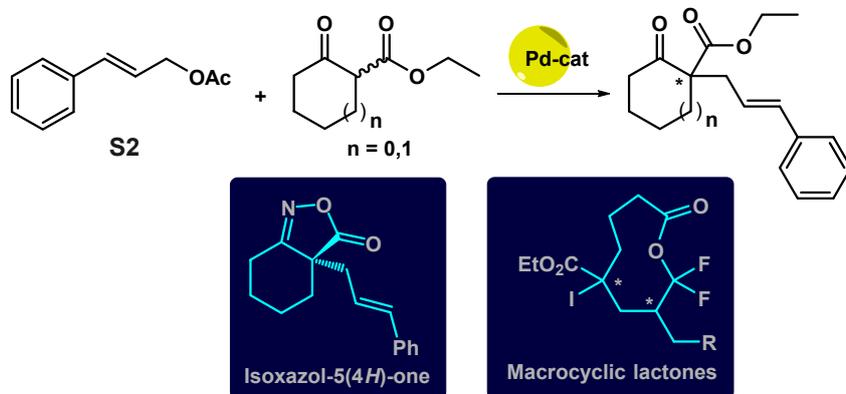


Палладиевые каталитические системы на их основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения (в качестве предкатализатора применяли [Pd(allyl)Cl]₂):

- в алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом, ди-трет-бутилмалонатом или дибензилмалонатом — достигнуто до 88% *ee*;
- в аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином или фталимидом — достигнуто до 68% *ee*;

При этом лучшие результаты были получены при использовании готового комплекса состава [Pd(allyl)(Lb)]BF₄.

Кроме этого, полученные катализаторы были испытаны в реакции Pd-катализируемого энантиоселективного синтеза соединений с четвертичным асимметрическим атомом, которая интересна как источник важных строительных блоков, в том числе используемых в химии фторированных макроциклических лактонов и (*R*)-3а-циннамил-4,5,6,7-тетрагидробензо[с]изоксазол-3(3*H*)-она — важного интермедиата в фармацевтической химии [1].



В этом случае также лучший результат (68% *ee*) обеспечил лиганд **Lb**.

[1] a) Y. Liu, S.-J. Han, W.-Bo Liu, B. M. Stoltz, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 740; b) T. Punirun, K. Peewasan, C. Kuhakarn, D. Soorukram, P. Tuchinda, V. Reutrakul, P. Kongsaree, S. Prabpai, M. Pohmakotr, Org. Lett., 2012, 14, 1820 c) Y. Kita, R. D. Kavthe, H. Oda, K. Mashima, Angew. Chem.,

Int. Ed., 2016, 55, 1098.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

Структурные изменения сульфида кадмия в пленках нанокompозитов ППК–CdS разной толщины

Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Криничная Е.П.¹, Шаталова О.В.¹,
Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

1. ИБХФ РАН, Москва
2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Проведенные ранее исследования пленок нанокompозитов ППК–CdS толщиной ≈ 0.2 , 0.5 и 1 мкм, показали, что с ростом содержания наполнителя при некотором значении концентрации $C \approx C_0$ (C_0 зависит от толщины пленок) происходит немоноктонное возрастание проводимости (темновой и фото) на несколько порядков, наблюдаются немоноктонные сдвиги спектров оптического поглощения в длинноволновую область и изменения параметров шероховатости поверхности. В ИК-спектрах пленок появляются дополнительные полосы из-за образования сложных соединений и изменения структуры замещенного бензольного кольца. В настоящей работе методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры пленок ППК–CdS толщиной ≈ 0.2 , ≈ 0.5 , ≈ 1 и ≈ 1.5 мкм при содержании наполнителя $C \approx 0$ – 100 об.%. Пленки ППК–CdS получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и кремния.

Проведенные исследования показали, что структура наночастиц CdS в пленках ППК–CdS изменяется в зависимости от их толщины и содержания CdS, и может проявляться в виде рентгеноаморфной структуры, дефектной кристаллической и кристаллической структуры вюрцита. Такие изменения структуры обусловлены изменениями размеров частиц. Так для наночастиц CdS в пленках ППК–CdS ($d \approx 0.2$ мкм) при концентрациях $C \approx 10.5$ – 13.5 %, как и в пленке CdS такой же толщины, наблюдалась кристаллическая структура вюрцита со средним размером области когерентного рассеяния (ОКР) ≈ 30 нм, а при меньших концентрациях – рентгеноаморфная структура с размером наночастиц ≈ 1 – 3 нм.. Такую же рентгеноаморфную структуру имели наночастицы CdS в пленках ППК–CdS (≈ 0.5 и ≈ 1 мкм) при $C \approx 5$ – 90 %, в пленках ППК–CdS (≈ 1.5 мкм) при $C \approx 5$ – 80 %, а также в пленке CdS толщиной ≈ 1 мкм.. Для наночастиц CdS в пленке ППК–CdS ($d \approx 1.5$ мкм) при $C \approx 90\%$ и в пленке CdS (≈ 1.5 мкм), наблюдалась дефектная кристаллическая структура [1] со средним размером ОКР ≈ 9 нм, характерная для CdS в наносостоянии. Для матрицы ППК в пленках ППК–□CdS обнаружена рентгеноаморфная структура.

1.Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая. *Успехи Химии*, 2015, **84**, 225
Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304)

Изменения электрофизических свойств в пленках ППК–PbS с ростом концентрации наполнителя

*Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Криничная Е.П.¹, Завьялов С.А.²,
Журавлева Т.С.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Полимерные нанокомпозиты поли-*n*-ксилилен–сульфид свинца (ППК-PbS) получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кварца и кремния. Содержание наполнителя изменяли в диапазоне 0–100 об.%, толщина пленок составила $d \approx 0.5$ мкм. При исследованиях оптических спектров поглощения (200–850 нм), темновой (σ_d) и фотопроводимости (σ_{ph}) использовали пленки на подложках из кварца, а для исследований ИК-спектров (500–4000 см^{-1}), топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (метод рентгеновской дифракции в широких углах) - пленки на подложках из кремния.

Исследования спектров оптического поглощения ППК-PbS показали, что с ростом содержания наполнителя (C) наблюдается немонотонный сдвиг спектров в длинноволновую область с максимумом при концентрации $C \sim C_0 \approx 30$ об.%. Обнаружена немонотонная зависимость темновой $\sigma_d(C)$ и фотопроводимости $\sigma_{ph}(C)$ с максимумом при концентрации $C \approx 30$ об.%. Установлено, что спектр фотопроводимости лежит в той же спектральной области, что и спектры поглощения. В ИК-спектрах пленок ППК-PbS с ростом концентрации неорганической составляющей наблюдали низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний C–H-связей ароматического кольца и изменения интенсивностей характеристических полос полимерной матрицы ППК. В области 1000–1800 см^{-1} обнаружены дополнительные полосы, в результате образования как сульфидных фаз с участием наночастиц PbS, так и групп C–O, C=O из-за окисления полимерных цепей матрицы ППК. Также зарегистрированы полосы, связанные с изменениями структуры замещенного бензольного кольца в связи с потерей им симметрии. АСМ-исследования в режиме контактной моды позволили обнаружить глобулярную структуру в пленках с экстремальными значениями параметров шероховатости при концентрации $C \sim C_0 \approx 30$ об.%. Исследования структуры нанокомпозитов показали, что наблюдается потеря кристалличности матрицы с ростом концентрации наполнителя ($C \geq 30$ об.%) и переход ее в аморфное состояние.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№ 01201253304)

Характерные особенности наноструктур, сформированных на поверхности композиционных пленок в процессе полимеризации из газовой фазы

Криничная Е.П.¹, Иванова О.П.¹, Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

1. ИБХФ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Одним из перспективных направлений развития современной химической технологии является создание композиционных тонкопленочных материалов, которые обладают уникальными свойствами, обусловленными их морфологией и структурой поверхности. Как известно [1], одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза тонкопленочных покрытий является высокотехнологичный метод полимеризации из газовой фазы на поверхности подложек (ГПП), который может быть использован для масштабного получения композиционных пленочных покрытий различного состава и структуры.

Целью нашей работы являлось получение в условиях крихимического синтеза поли-*n*-ксилиленовых покрытий (толщиной $d \approx 300$ нм), модифицированных неорганическими наноразмерными частицами PbSe и ZnSe, на поверхности подложек (кремний и ситалловое стекло) и исследование методом сканирующей атомно-силовой микроскопии особенностей формирования структуры и морфологии поверхности композиционных пленок ППК–PbSe и ППК–ZnSe. Построены гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, получены интегральные кривые гранулометрического состава пленок и вычислены значения среднеквадратичной шероховатости поверхности.

На основе анализа полученных данных обнаружено, что с увеличением концентрации наноразмерных частиц наполнителя (от 10 до 30 об. %) происходит упорядочение поверхностного слоя пленок с образованием элементов надмолекулярной структуры (наноглобулы, полусферолиты и нанокластеры), предположительно состоящие из мелкодисперсных кристаллических включений.

Полученные данные по исследованию структурных изменений поверхности пленок ППК–PbSe и ППК–ZnSe могут быть использованы при разработке наноконпозиционных покрытий на основе поли-*n*-ксилилена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304).

[1] Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен-металл (полупроводник) наноконпозиционных материалов для химических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58–70.

Влияние условий синтеза нитрида алюминия в режиме горения на содержание кислорода растворенного в кристаллической решетке.

Загоржевский В.В., Ковалев И.Д.
ИСМАН, г. Черноголовка

Керамика из нитрида алюминия имеет широкое применение в электронной промышленности для производства диэлектрических теплоотводящих подложек микросхем как альтернатива токсичной окиси бериллия.

Большое влияние на теплопроводность керамики оказывает примесь кислорода, растворенная в кристаллической решетке (КР) нитрида алюминия. Для получения керамики с высокими показателями теплопроводности, важно использовать исходный порошок нитрида алюминия с низким содержанием растворенного кислорода.

Проведены исследования по влиянию условий синтеза нитрида алюминия в режиме горения на содержание кислорода растворенного в кристаллической решетке. Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 литров. Навеска шихты – 3,0кг. Начальное давление азота 3,0МПа. Для определения содержания примеси кислорода в КР AlN на основании литературных данных был построен калибровочный график зависимости содержания растворенного в КР AlN кислорода от параметра c КР AlN. В результате экспериментов установлено, что при синтезе AlN в системе Al+AlN+N₂ общее содержание кислорода снижается, но содержание растворенного кислорода в продукте синтеза возрастает. Это происходит из за растворения поверхностного кислорода в КР AlN в процессе синтеза. Общее снижение кислорода происходит за счет прироста нитрида алюминия при синтезе. При введении в состав шихты газифицирующихся добавок (ГД) (NH₄Cl, NH₄F) наблюдается снижение содержания примеси кислорода в КР синтезированного AlN по сравнению с исходным разбавителем (AlN). Это происходит благодаря взаимодействию продуктов разложения ГД (HF, HCl) с поверхностной примесью кислорода и ее газификаций. Изучено влияние добавки оксида иттрия на содержание примеси кислорода растворенного в КР AlN. Установлено, что с ростом температуры синтеза, происходит уменьшение примеси кислорода в КР AlN и образование вторичных фаз в виде алюминатов иттрия AlY₂O₃, Al₂Y₄O₉, которые распределяются в межзеренном пространстве синтезированного AlN. Образование алюминатов иттрия создает градиент концентраций примеси кислорода между поверхностью и внутренним объемом частицы AlN что и является движущей силой очистки КР AlN. Оптимальная температура синтеза определена как 1900-1950°С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00053.

Изучение термического разложения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

Захаров В. В., Зюзин И. Н., Чуканов Н. В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40–375 °С/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°С/мин, массе навесок 1.4 мг и продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин. На рис. 1 представлены ДСК и ТГ кривые при термическом разложении **I** при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости ионных токов продуктов разложения от температуры, наблюдаемые при нагреве **I** со скоростью 5.0 °С /мин. Теплоты плавления и разложения **I** найдены равными 37.3 ± 1.3 кДж/моль и 324.2 ± 23.3 кДж/моль.

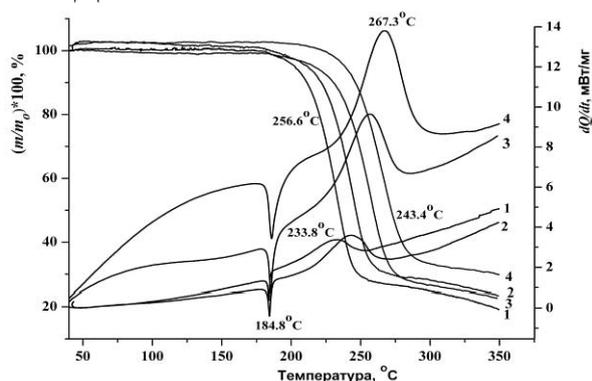


Рис. 1 ДСК и ТГ кривые термического разложения **I** при скоростях нагрева образца (°С/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3), и 10 (4).

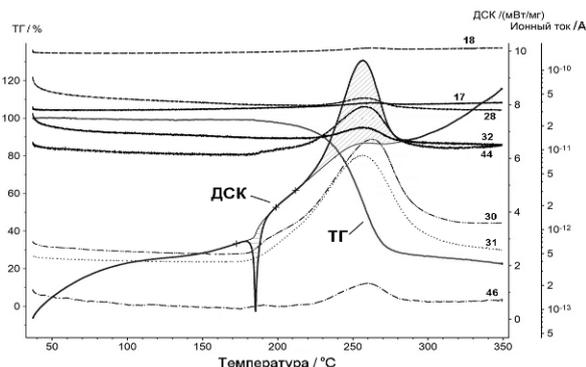


Рис. 2. Зависимости ионных токов газообразных продуктов термоллиза **I** с $m/e = 17, 18, 28, 30, 31, 44, 46$ от температуры

Для определения кинетических параметров термического разложения **I** было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I** равны, соответственно, 147.1 ± 0.6 кДж/моль и $10^{(9.2 \pm 1.2)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9998$).

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения **I** показал, что основными газообразными продуктами являются N_2O , CH_3OH , H_2O , NO_2 , NO и N_2 . Предложен вероятный механизм термического разложения **I**.

[1]. Kissinger H.E., *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 – 1706.

Работа выполнена по теме Государственного задания ИПХФ РАН, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.

Первый VIPHEN H2 *P,S*-бидентатный лиганд диамидофосфитной природы в Pd-катализируемом асимметрическом аллилировании

Зимарев В.С., Гулюкина Н.С.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Среди хиральных лигандов для Pd-катализируемого асимметрического аллилирования особенно эффективными являются аксиально хиральные структуры на основе *C*₂-симметричных бифенилов (BINOL, VIPHEN и пр.), которые могут обеспечить необходимое асимметрическое окружение вокруг фосфорного донорного центра. При этом введение в состав лиганда дополнительного *S*-донорного центра открывает новые возможности, поскольку *P,S*-лиганды обладают выраженной хелатообразующей способностью, а различающиеся *транс*-эффекты серы и фосфора способствуют стереоселективной атаке нуклеофила на субстрат в рамках каталитического цикла.

В рамках данной работы впервые был получен и охарактеризован *P,S*-фосфорамидит **1** с (*R_a*)-VIPHEN H2-ядром и экзоциклическим аминосульфидным фрагментом, а взаимодействием его с [Pd(π -allyl)Cl]₂ в присутствии AgBF₄ был получен катионный металлохелат [Pd(π -allyl)(L)]BF₄.

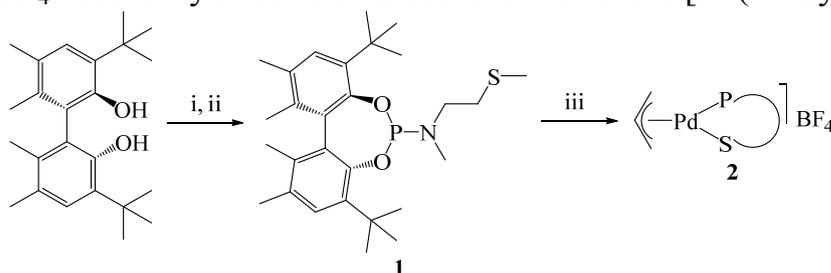


Схема 1. Реагенты и условия: i, PCl₃, NMP; ii, MeNHCH₂CH₂SMe, Et₃N, PhMe; iii, [Pd(allyl)Cl]₂, AgBF₄, THF.

Новый хиральный индуктор был протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения:

Схема 2. Реагенты и условия: i, [Pd(allyl)Cl]₂, BSA, KOAc, ТГФ/CH₂Cl₂, комн. темп., 24 ч.

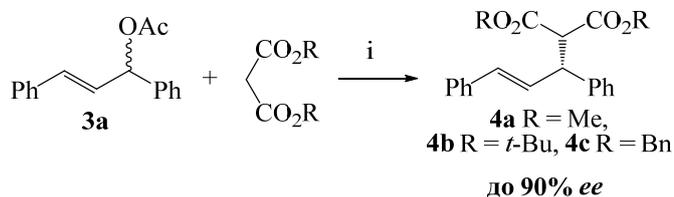
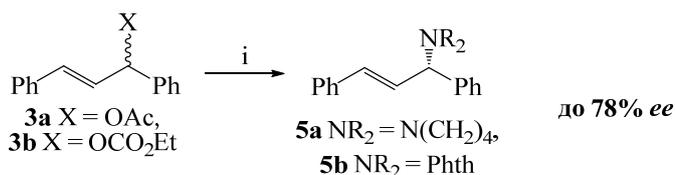


Схема 3. Реагенты и условия: i, [Pd(allyl)Cl]₂, (CH₂)₄NH or HPhth, K₂CO₃, ТГФ/CH₂Cl₂, комн. темп., 24 ч.



Гетерогенности в растворах термочувствительных полимеров: взгляд изнутри методом электронного парамагнитного резонанса

Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹, Костюк С.В.^{2,3}, Тимашев П.С.^{1,2,4,5}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
2. Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва
3. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск
4. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», РАН, Москва
5. ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Термочувствительные полимеры – полимеры, которые изменяют свои свойства, чаще всего растворимость в ответ на изменение температуры. Полимеры с нижней критической температурой (НКТП) нерастворимы в водных растворах выше НКТП, при охлаждении ниже НКТП они образуют гомогенный раствор. Фазовый переход при повышении температуры соответствует превращению клубок-глобула и сопровождается разрывом водородных связей полимер-вода. Использование классических методов исследования переходов «клубок-глобула» таких, как турбидиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, не позволяют обнаружить «микрөгетерогенности» в растворах при температурах ниже НКТП. В то время, как метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда дает больше информации о процессах реорганизации среды в ходе перехода «клубок-глобула».

Температурные интервалы перехода «клубок-глобула» в водных растворах PNIPAM и его сополимеров с полилактидом и поли-(N-третбутил)акриламидом были определены нами методом ЭПР в рамках методики спинового зонда (в качестве зонда использован нитроксильный радикал TEMPO). Применение ионов меди позволяет получить спектр радикалов TEMPO, находящихся в неполярной глобуле при температурах ниже НКТП. Показано, что в случае более гидрофобного третбутилакриамида переход протекает в широком температурном диапазоне, при этом «микрөгетерогенности» в растворе полимера уже наблюдаются при температурах порядка 10 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00712).

Спектрально-кинетические флуоресцентные исследования тромбоцитов человека, допированных платиновыми наночастицами

Зюбин А.Ю., Матвеева К.И., Рафальский В.В., Демшикевич Л.Д., Моисеева К.М., Кон И.И., Кундалевич А.А., Бутова В.В., Самусев И.Г.
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград

Применение эффектов усиления/тушения флуоресценции, основанных на плазмонном резонансе в УФ-диапазоне с использованием таких металлов, как платина и родий является достаточно малоизученной областью в настоящее время.

В представляемой работе, с применением спектральной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии и с участием платиновых наночастиц, выполнены исследования ароматических аминокислот Trp, Trp, Phe, входящих в состав мембраны тромбоцита человека. Произведены расчеты энергетических констант на основе FRET, показана перспективность платиновых наночастиц для целей сенсорики в УФ-диапазоне.

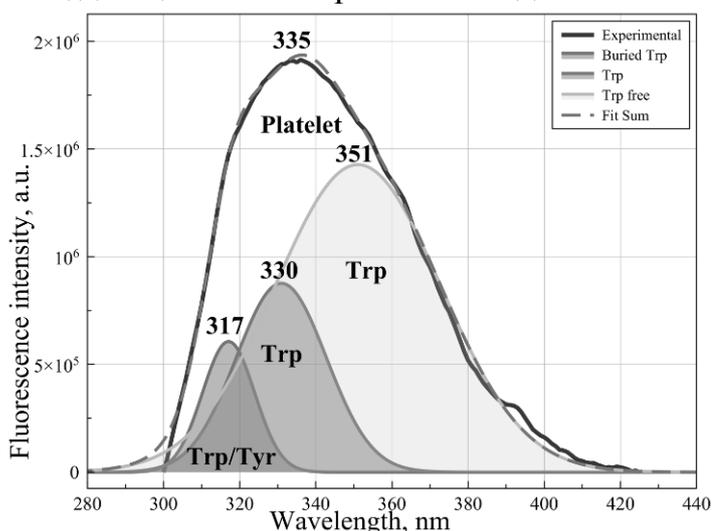


Рисунок 1. Положение спектральных максимумов Trp и Tyr относительно флуоресценции тромбоцитарной массы.

Подготовка тромбоцитов и процедуры фемтосекундной лазерной абляции были поддержаны проектом РФФ № 19-15-00132. Синтез НЧ Pt, процедуры интерпретации спектральных и кинетических параметров профинансированы РФФИ, проект № 19-32-90087.

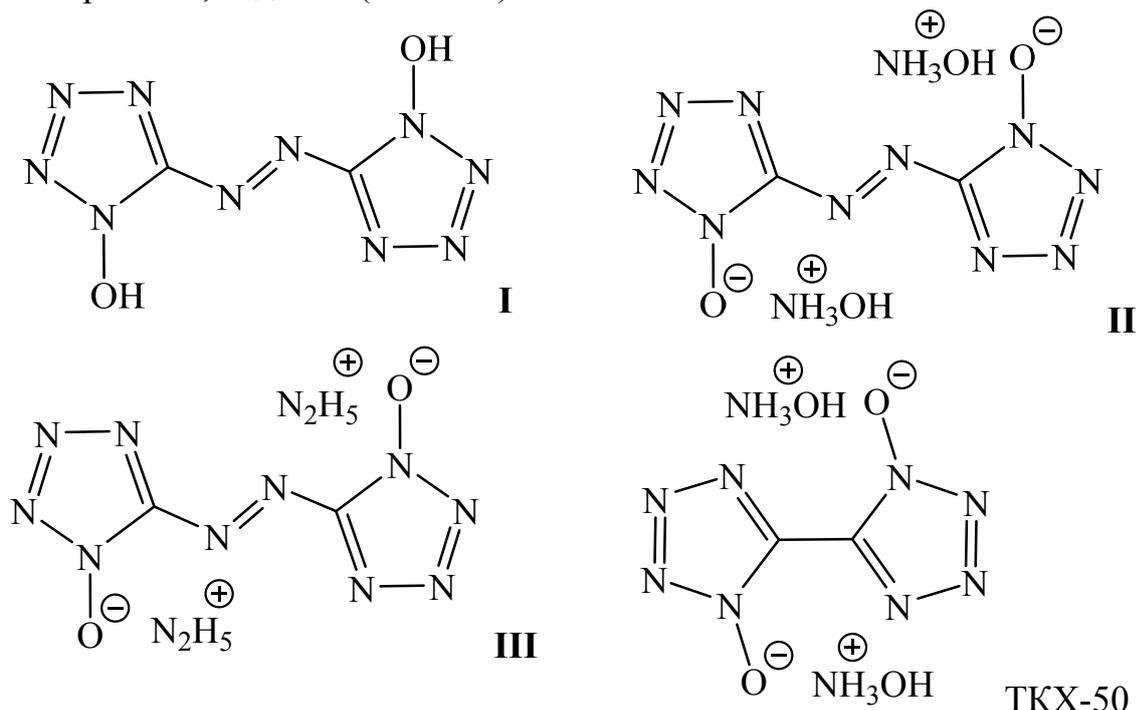
Литература

1. Scully, M. O., et al. "FAST CARS: Engineering a laser spectroscopic technique for rapid identification of bacterial spores." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99.17 (2002): 10994-11001

Энергетические возможности 5,5'-азотетразол-1,1'-диола и его солей как компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ)

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В качестве потенциальных компонентов СТРТ были рассмотрены известные соединения – 5,5'-азотетразол-1,1'-диол (**I**), его дигидроксиламмониевая (**II**) и дигидразониевая (**III**) соли, а также дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50).



Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлив от свойств изучаемого соединения как основного наполнителя, доли алюминия или дополнительного окислителя в составе при объемной доле активного связующего 18%.

В оптимизированных составах по эффективному импульсу на третьих ступенях ракетных систем лучше всех оказалось соединение **I** ($I_{\text{ef}}^*(3) = 268.5$ с), но оно крайне чувствительно к механическим воздействиям и, судя по прочности солей **II** и **III**, является довольно сильной кислотой. Наиболее перспективным компонентом выглядит гораздо менее чувствительная соль **II** ($I_{\text{ef}}^*(3) = 267.3$ с). Она уступает соединению **I** лишь 1.2 с, но превосходит соль **III** ($I_{\text{ef}}^*(3) = 259.6$ с), ТКХ-50 ($I_{\text{ef}}^*(3) = 260.0$ с) и октоген ($I_{\text{ef}}^*(3) = 257.6$ с).

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9.

Определение температур перехода «клубок-глобула» в термочувствительных сополимерах PNIPAM:PLA при помощи спектроскопии ЭПР

Иванова Т.А.¹, Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹, Костюк С.В.^{2,3},
Тимашев П.С.^{1,2,4,5}, Рочев Ю.А.^{2,6}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
2. Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
3. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ
4. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
5. ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
6. Центр функциональных биоматериалов, Национальный Университет Ирландии

Термочувствительные полимеры – это соединения, изменяющие свои характеристики при изменении температуры окружающей среды. Полимеры с нижней критической температурой растворимости (НКТР) в водной среде при температурах ниже критической переходят в состояние клубка из состояния компактной глобулы и растворяются в воде или, в случае сшитых полимеров, существенно меняют свои размеры. Благодаря этому явлению подобные полимеры являются перспективными материалами для изготовления подложек, на которых могут быть выращены клеточные структуры. Мягкое открепление клеток с полимерной подложки за счет перехода «клубок-глобула» при понижении температуры позволяет сохранить межклеточные контакты, что важно при выращивании клеточных культур.

Для определения температурных интервалов перехода «клубок-глобула» в растворах сополимера поли(N-изопропилакриламид):полилактид (PNIPAM:PLA) был применен метод электронного парамагнитного резонанса в рамках методики спинового зонда. Термочувствительный сополимер PNIPAM:PLA с разным соотношением мономеров (97:3, 91:9, 83:17) растворяли при температуре 4°C в течение 12 ч в фосфатном буферном растворе (PBS, pH=7.4) совместно с амфифильным нитроксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксидом (TEMPO). Массовые доли полимера в разных образцах составляли 5 и 10%. Спектры ЭПР регистрировали с использованием радиоспектрометра X-диапазона Bruker EMX – 500 при температурах 273-363 К. Ниже температуры перехода «клубок-глобула», форма линий спектра ЭПР радикала TEMPO в водном растворе PNIPAM:PLA практически не меняется и представляет собой триплет, соответствующий быстрому вращению радикала в растворе. В интервале температурного перехода «клубок-глобула» (измерен при помощи турбидиметрии) происходит резкое уменьшение амплитуд компонент спектра. При последующем повышении температуры форма линий спектра заметно меняется: увеличивается ширина линий и, начиная с температур ~60°C, в спектрах появляется расщепление крайней высокопольной компоненты, связанное с локализацией зонда внутри глобулы. Таким образом, благодаря анализу спектров ЭПР TEMPO, в том числе по резкому уменьшению амплитуды сигнала спинового зонда, можно определять температуру перехода «клубок-глобула» в водных растворах PNIPAM:PLA.

Преобразования в гелях на основе алкоксидов кремния и алюминия при синтезе сиалонов по данным ИК-спектроскопии

Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы взаимодействие золь из алкоксидов кремния и алюминия с кристаллическими нитридами AlN и Si_3N_4 в атмосфере азота, а так же превращения смешанных Si/Al -ксерогелей в атмосфере азота в процессе синтеза β -сиалона.

Известно, что ИК-спектроскопия позволяет различать превращения между кристаллическими и аморфными фазами и наблюдать мелкие детали различных процессов и структурных превращений композиций с участием аморфных веществ [1].

Исследовались исходные реакционные смеси: 1) на основе нитрида алюминия и кремнезоля – SiAlON-I (условное обозначение $\text{AlN}+\text{SolSi}$), 2) на основе α -нитрида кремния и алюмозоля – SiAlON-II ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4+\text{SolAl}$) и 3) на основе смешанного золя из алкоксидов кремния (тетраэтоксисилан) и алюминия (втор-бутоксид алюминия) (SolSiAl) для SiAlON-IV [2].

Для наблюдения за превращениями в гелях, использованных для синтеза сиалонов, были сняты колебательные спектры исходных кристаллических нитридов AlN и Si_3N_4 , на которые наносились соответствующие стехиометрическому составу $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ кремнезоли и алюмозоли, исследовались порошковые композиции на основе смешанных кислых золь из алкоксидов кремния и алюминия. ИК-спектры снимались после всех этапов эксперимента описанных в [2]: 1) исходных порошках после нанесения золя и старения при комнатной температуре (T_k); 2) после термообработки при 550°C в атмосфере азота и 3) после высокотемпературного обжига при $1600\text{-}1700^\circ\text{C}$.

После обжига в атмосфере азота при $1600\text{-}1700^\circ\text{C}$ для всех образцов присутствуют основные характеристические линии с волновыми числами, свойственными для β -сиалона. Полосы в области $900 - 600 \text{ см}^{-1}$ показывают наличие связей Si-N и Si-O , Al-N и Al-O и подтверждают образование сиалонов. Линия с $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что тетраэдры типа $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ являются составляющими кристаллической решетки сиалонов. Однако эта полоса менее выражена для SiAlON-IV , который получали при более высокой температуре (1700°C) из высокодисперсного смешанного золя и ее относительно малая интенсивность обуславливается, возможно, более низким содержанием кремния, вследствие возможного образования монооксида кремния (SiO) в результате восстановления диоксида кремния в атмосфере азота при выгорании продуктов гидролиза алкоксидов металлов и его летучести. Кроме того, интересным является тот факт, что ИК спектр SiAlON-II , после обжига при 1600°C становится вполне сопоставим (очень похожим) с ИК спектром нитрида алюминия, подтверждая тем близкий структурный тип, не смотря на то, что исходными веществами для его получения были Si_3N_4 и

высокодисперсный алумозоль. Только в спектре нитрида алюминия присутствует одна широкая интенсивная полоса с максимумом при 730 см^{-1} , а на спектре SiAlON-II наблюдаются уменьшение ее интенсивности и несколько полос в области $900\text{-}600\text{ см}^{-1}$ обусловленных связями Si – N, Si – O, Al – N и Al – O. Заметные полосы с волновым числом 980 и 940 см^{-1} для SiAlON-II относятся, по данным [3], к колебательным модам искаженного тетраэдра SiN₄. Проявляется характеристическая полоса 1040 см^{-1} связей Si – N, которая у нитрида алюминия отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

1. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва. 1966. 412 с.
2. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др.* //Журнал неорганической химии. 2020. Т.65. №12. С. 1614. DOI:10.31857/S0044457X20120053
3. *Antsiferov V.N., Gilev V.G., Karmanov V.I.* // Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. No. 2. P. 108-114.

Превращения продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия в атмосфере азота по данным газовой хроматографии

Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Климашин А.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Установлено [1], что взаимодействие между смешанными ксерогелями из алкоксидов кремния и алюминия и молекулярным азотом относятся к реакциям восстановления–азотирования, в которых инициаторами окислительно–восстановительных превращений являются органические продукты гидролиза алкоксидов кремния и алюминия, а именно спирты, адсорбированные и хемисорбированные на поверхности гидратированных Si/Al–оксидов. Кроме того, еще в начале XIX века было установлено, что глинозем является катализатором пиролитическом разложения спиртов в атмосфере азота и предполагает образование CO, H₂, предельных и непредельных углеводородов [2]. Однако прямого подтверждения участия в реакциях азотирования высокодисперсных оксидов с целью получения сиалонов газообразными восстановителями методами термического, масспектрального анализов получить не удалось, поскольку эти исследования проводились также в атмосфере азота.

Идентификацию превращений адсорбированных и хемисорбированных продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия в атмосфере азота на

смешанном Si/Al-ксерогеле исследовали в атмосфере азота методом газовой хроматографии в интервале температур от комнатной до 950°C.

Качественное определение и пересчет с учетом градуировки позволил оценить температурные интервалы образования и порядок выделения газообразных продуктов пиролиза в атмосфере азота адсорбированных на поверхности Si/Al-ксерогеля органических веществ. Выделение газообразных продуктов пиролиза было зафиксировано начиная с 200°C, при этом отмечали выделение метана и угарного газа, который выделялся во всем температурном интервале эксперимента. Около 400°C впервые был зафиксирован водород, максимальное количество которого фиксировалось при 600-700°C и оставалось довольно высоким в температурном диапазоне эксперимента.

Анализ экспериментальных данных, позволил прийти к выводу, что получение сиалонов из высокодисперсных смешанных Si/Al-ксерогелей в атмосфере азота обусловлен по меньшей мере, двумя взаимосвязанными окислительно-восстановительными процессами: каталитическим пиролизом спиртов, адсорбированных на поверхности смешанного оксида, полученного из алкоксидов кремния и алюминия, под действием глинозема с выделением водорода и угарного газа, которые, в свою очередь, инициируют процесс азотирования Si/Al-оксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

1. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др.* //Журнал неорганической химии. 2020. Т.65. №12. С. 1614. DOI:10.31857/S0044457X20120053

2. *Ипатьев, В.Н.* Глинозем как катализатор в органической химии, Л., 1927 (совм. с Н. А. Орловым и А. Д. Петровым). Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, 1900-1933, М.-Л., 1936.

Проводимость сложных оксидов $Zn_xCo_{3-x}O_4$ с различным соотношением катионов Zn/Co

Ильин А.С., Иванова А.Г., Мартышов М.Н.

Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

Одной из главных проблем экологии в современном мире является загрязнение окружающего воздуха. В связи с этим необходим постоянный мониторинг состава воздуха и концентрации в нём вредных веществ. Наноструктуры на основе сложных оксидов цинка и кобальта можно рассматривать как перспективный материал для создания газовых сенсоров, способных определять загрязняющие вещества даже в незначительных концентрациях. Благодаря большой удельной площади поверхности этот материал обладает высокой чувствительностью к токсичным газам. Также он является полупроводником р-типа, что делает его менее чувствительным к влажности по сравнению с многими другими оксидами металлов, используемых в сенсорах. Замещение атомов кобальта атомами других металлов может значительно увеличить проводимость материала [1], что является важным при детектировании газов-восстановителей, таких как CO, H₂, H₂S и т.д.

Синтез образцов $Zn_xCo_{3-x}O_4$ производился методом химического осаждения оксалатов с последующим термическим разложением. Состав полученных образцов (отношение Zn/Co) определялся методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Были получены образцы с $x = 0$ (Co₃O₄); $x = 0,2$; $x = 0,6$ и $x = 1$ (ZnCo₂O₄). Исследования, проведенные методами рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота показали, что все образцы имеют нанокристаллическую структуру со средним размером нанокристаллов 9-11 нм и площадью удельной поверхности ~ 50 м²/г.

Было обнаружено, что введение атомов Zn приводит к значительному увеличению проводимости материала. При этом максимальная проводимость наблюдается для образца с $x = 0,6$ и более чем на 5 порядков превосходит значения, полученные для чистого Co₃O₄. Анализ температурных зависимостей проводимости позволяет предположить что рост проводимости связан с образованием акцепторных уровней в запрещенной зоне материала. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых типов высокочувствительных и стабильных газовых сенсоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-32-70038.

[1] S.A. Vladimirova, K.Ya Prikhodko, M.N. Rumyantseva et al. Nanocrystalline complex oxides $Ni_xCo_{3-x}O_4$: Cations distribution impact on electrical and gas sensor behaviour. J. Alloys Compd, 828:154420, 2020.

Обнаружение колебательно-возбужденных молекул HF при ингибировании горения водорода и метана в кислороде и воздухе добавками дихлордифторметана

*Рубцов Н.М.¹, Винограов А.Н.², Калинин А.П.³, Родионов А.И.⁴, Родионов И.Д.⁴,
Родионова И.П.⁴, Трошин К.Я.⁵*

1. ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, г. Москва
2. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
3. ИКИ РАН, г. Москва
4. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
5. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

На основе спектральных измерений с использованием гиперспектрометров видимого и ближнего инфракрасного диапазона в продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии дифтордихлорметана впервые обнаружены колебательно-возбужденные молекулы HF ($\nu=2, 3$).

Использовались гиперспектрометры видимого и ближнего инфракрасного диапазона со спектральными диапазонами 400 - 100 нм и 900 -1800 нм, соответственно. Опыты были выполнены с газовыми смесями $(\text{H}_2 + \text{воздух})_{\text{стех}} + 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_4 + \text{воздух})_{\text{стех}} + 0 \div 10\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{H}_2 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \div 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_4 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 10\% \div 15\% \text{CF}_2\text{Cl}_2$. Инициирование горения водорода и метана в воздушной и кислородной средах при атмосферном и пониженном давлении осуществлялось искровым разрядом. Регистрация распространения фронта пламени осуществлялась с помощью скоростной цветной киносъемки.

Установлено, что молекулы HF ($\nu=3$) при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, т.е. реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. Также обнаружено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии дифтордихлорметана при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано-воздушной смеси составляет 1% дифтордихлорметана. Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу. Показано, что совокупность реакций с участием молекулы дифтордихлорметана, приводящих к образованию HF ($\nu=2,3$) при горении метана, должна включать активные центры горения метана.

Кинетические закономерности воздействия метаболитов плесневого гриба на диэлектрические свойства композиционного полимерного материала

Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Целью работы являлось подтверждение гипотезы о пластифицирующем действии токопроводящих метаболитов микроскопического гриба *Aspergillus niger*, диффундировавших в объем материала и выявление кинетических закономерностей такого сорбционного воздействия метаболитов *A. niger* на диэлектрические свойства изоляционного материала. Наружный слой изоляции – лакотканевая оплетка, внутренний слой – ПВХ пластикат марки И-40-13 (ГОСТ 5960-72). Лакотканевая оплетка представляет собой хлопчатобумажную нитяную основу, пропитанную этилцеллюлозным лаком ЭЦ-959 (ТУ-6-10-691-74). Согласно используемой методике измерения электрического сопротивления изоляции провода БПВЛ [1] эффект воздействия микроорганизма будет определяться, прежде всего, изменением диэлектрических свойств наружного изоляционного слоя – лакотканевой оплетки, на котором происходит рост гриба. При этом, как показали предварительные эксперименты, стандартное водопоглощение лакоткани (2%) на порядок превосходит эту характеристику ПВХ пластиката (0,2%). В связи с этим, предположительно, перенос метаболитов в объем лакоткани должен существенно превышать имеющий место для ПВХ и, следовательно, играть значимую роль в изменении диэлектрических свойств.

Было обнаружено, что снижение электрического сопротивления изоляции лакоткани при воздействии микроскопического гриба *A. Niger* может носить обратимый характер. Изменение этой диэлектрической характеристики обусловлено пластификацией материала в результате сорбции в его объеме продуцируемых микроорганизмом электропроводящих веществ. Основываясь на представлениях о переносе жидких сред в материалах и диффузионных уравнениях Фика, предложены кинетические модели снижения величины электрического сопротивления изоляции лакоткани при росте на ней микроскопического гриба. Модели могут быть использованы для разработки методики определения стойкости изоляционных материалов к воздействию микробиологического фактора.

Работа выполнена в рамках финансирования Государственного задания ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН №ГЗ -0082-2019-0008 (АААА-А20-120030590042-8)

1. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. №3. С. 70.

Альтернатива сжиганию в факелах природного и попутного нефтяного газа

Капралова Г.А.
ФИЦ ХФ РАН

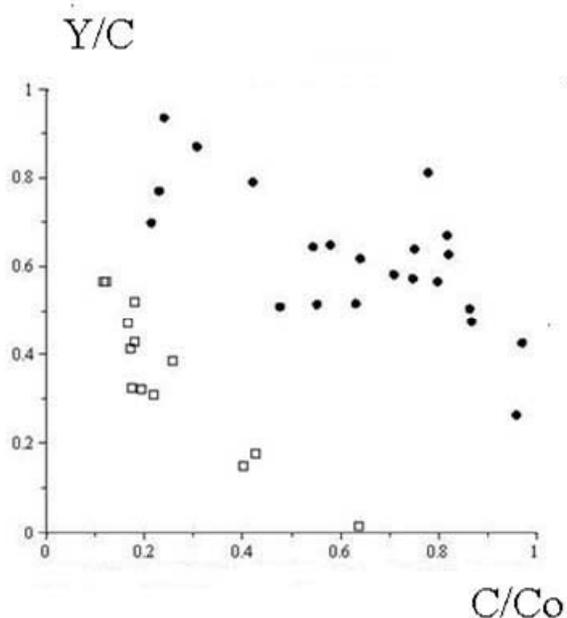
Природный газ, который состоит в основном из метана и сравнительно небольшого количества низших алканов, является ценнейшим сырьем для химической промышленности и одним из главных источников энергии. Однако, в условиях удаленных российских газодобывающих районов при фракционировании природных газов фракция, в которую входит большая часть этана, а также часть метана и пропана, практически не может быть реализована иначе как топливо для собственных нужд, и во многих случаях просто сжигается в факелах либо выбрасывается в атмосферу.

Аналогично поступают некоторые нефтегазовые компании на небогатых и удаленных месторождениях с попутными нефтяными газами, сопровождающими добычу нефти. Материальные потери и наносимый вред экологии в обоих случаях очевидно огромны. Однако, на сегодняшний день в России отсутствуют соответствующие промышленные технологии переработки как природного, так и попутного нефтяного газа непосредственно на небольших месторождениях. При этом отметим, что стоимость их транспортировки высокая.

А.М. Чайкиным и мною [1] предложен не имеющий аналогов в литературе эффективный способ получения спиртов в газофазной реакции окисления углеводородов кислородом воздуха при введении в реакционную смесь в качестве реагента также трихлорида бора. Способ характеризуют достаточно высокая селективность и относительно мягкие условия, при которых реакция имеет заметные скорости (температура 150°-180°С; давление реагентов около одной атмосферы). Реакция представляет собой процесс алкоксилирования трихлорида бора, идущий с образованием боратов $(\text{CHO})_{3-n}\text{BCl}_n$ и $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_{3-n}\text{BCl}_n$ ($n=0\dots 2$), как показали в случае метана и этана ЯМР и ИК спектры [2]. Из этих соединений посредством гидролиза были выделены метиловый этиловый спирты соответственно. Согласно хроматографическому анализу выход CH_3OH достигал на ранних стадиях окисления метана до ~55% от прореагировавшего на ~15% метана. Особенно примечательны результаты опытов, полученные при окислении этана. В этом случае анализ показал, что выход $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на всех стадиях окисления этана вплоть до практического полного его превращения составлял не менее 60% от прореагировавшего этана, а на ранних стадиях реакции - до 85% от прореагировавшего на 20% этана [2].

Описанную картину иллюстрирует приведенный ниже график. Необходимо особо подчеркнуть, что затраты BCl_3 на образование спиртов предложенным способом можно достаточно просто компенсировать.

Селективность реакции окисления метана при $T=180^\circ\text{C}$ и этана при $T=163^\circ\text{C}$ по спирту:



Y/C – отношение выхода спирта к расходу углеводорода

C/C_0 – отношение расхода углеводорода к исходному

□ - реакция окисления метана

● - реакция окисления этана

Таким образом, как нам кажется, предлагаемая нами реакция окисления углеводородов в присутствии трихлорида бора, продуктами которой являются легко транспортируемые жидкие спирты, может стать основой эффективной технологии переработки сжигаемых на удаленных и небольших месторождениях природных и попутных нефтяных газов. При этом представляется важным то, что в обоих случаях газы будут использованы в качестве сырья для получения ценных промышленных продуктов - спиртов.

[1]. Г.А. Капралова, А.М. Чайкин // Докл. АН, 2004, Т. 397, №4, с. 490-492.

[2]. Г.А. Капралова, А.М. Чайкин // Хим. физика, 2018, том 37, №10, с. 32-43

Получение пористых керамических конвертеров на основе карбида кремния для дегидрирования углеводородов

Капустин Р.Д., Уваров В.И., Кириллов А.О
ИСМАН, г. Черноголовка

В настоящее время стирол является важнейшим мономером, используемым для производства широчайшей номенклатуры полимерных материалов, таких как полистирол, пенопласт, АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1,2].

Целью работы являлась разработка экономичной одностадийной технологии синтеза высокопористого каталитического керамического конвертера повышенной долговечности на основе SiC для дегидрирования этилбензола в стирол.

Для синтеза конвертера в исходный порошок SiC вводились ультрадисперсные добавки эвтектического состава окиси магния и карбида кремния, полученная смесь прессовалась при максимальном давлении от 75 до 125 МПа с последующим спеканием при температурах в области от 1200°C до 1450°C.

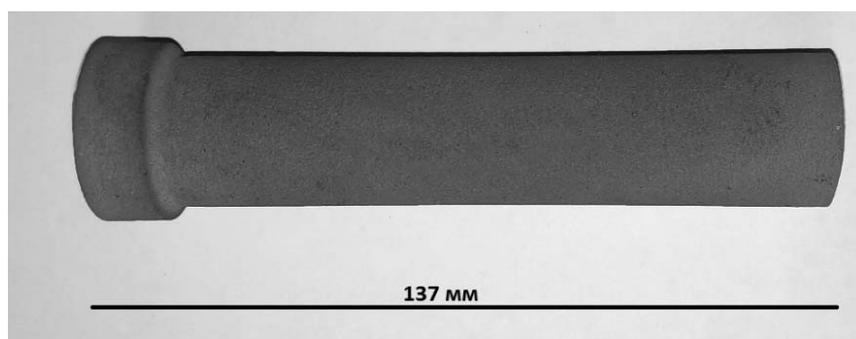


Рисунок 1 – Керамический каталитический конвертер на основе SiC

Открытая пористость конвертеров составила порядка 40%, размер пор от 4 до 6 мкм. Конверсия этилбензола составила ~ 73 %, выход стирола ~ 9 %, селективность по стиrolу ~ 12.3 %, при 600°C. Степень зауглерожности катализатора за 2,5 ч не превысила ~ 0.003 мас %, что является ультранизким показателем, радикально повышающим срок эксплуатации каталитического конвертера без необходимости регенерации или замены.

Благодарности: *Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00559\21*

Литература:

1. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/StyreneMonomer.aspx>
2. Miller, R. R., Newhook, R., & Poole, A. (1994). Styrene production, use, and human exposure. *Critical Reviews in Toxicology*, 24(sup1), S1-S10, <https://doi.org/10.3109/10408449409020137>

Эффективный подход для расчета пьезоэлектрических свойств наноматериалов

Квашнин Д.Г.¹, Валеев Б.Ю.¹, Квашнин А.Г.²

1. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
2. Сколковский институт науки и технологий, Москва

С момента открытия пьезоэлектричества в 1880 году, за последние 130 лет наблюдается повышенный интерес к пьезоэлектрическим материалам. В 2006 году Z. Wang и J. Song [1] сообщили о прототипе наногенератора с использованием пьезоэлектрических нанопроводов для преобразования механической энергии в электричество.

Пьезоэлектричество в 2D-материалах не получало должного внимания до 2014 г., когда W. Wu и др. [2] и H. Zhu и др. [3] независимо сообщили о наблюдении пьезоэлектричества в 2D-кристалле, однослойном MoS₂, при исследовании различными экспериментальными методами. В 2002 году E. Mele и P. Král [4] обнаружили электрическую поляризацию в наноструктурах h-BN, что также доказывает существование пьезоэлектрического эффекта в 2D-наноматериалах и открывает возможности для разработки новых интеллектуальных измерительных приборов и устройств на их основе.

Стоит отметить, что до сих пор является до конца не изученным влияние дефектов на появление пьезоэлектричества в материалах, природно не являющихся пьезоэлектриками, такими как графен. Однако существует ряд ограничений, препятствующих развитию данных исследований. Все они связаны с отсутствием эффективных методик предсказания пьезоэлектрических коэффициентов в дефектных структурах.

В данном исследовании мы предлагаем к разработке подход для расчета электрической поляризации, основываясь только на начальной атомной геометрии предлагаемых наноструктур. Первые результаты были получены на хорошо изученной 2D-пьезоэлектрике – гексагональном нитриде бора. Предложенная модель показала свою эффективность для быстрой и качественной оценки зависимости поляризации от деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранты Президента Российской Федерации № МК-3120.2021.1.2

1. Wang Z.L., Song J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // Science. 2006. Vol. 312, № 5771. P. 242–246.
2. Wu W. et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics // Nature. 2014. Vol. 514, № 7523. P. 470–474.
3. Zhu H. et al. Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS₂ // Nature Nanotechnology. 2015. Vol. 10, № 2. P. 151–155.
4. Mele E.J., Král P. Electric Polarization of Heteropolar Nanotubes as a Geometric Phase // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88, № 5. P. 056803.

Исследование электрофизических характеристик суспензий наночастиц целлюлозы в полидиметилсилоксане

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

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

Быстрое и обратимое изменение физико-механических свойств (предела текучести, вязкости и модулей накопления и потерь) суспензий легкополяризуемых частиц под действием электрического называется электрореологическим (ЭР) эффектом и связано с формированием протяженных колончатых структур [1].

Целлюлоза является наиболее распространенным биополимером на планете, и представляет собой линейную цепь полисахарида, которая содержит от сотен до тысяч связанных β -1,4-D-глюкозных мономеров [2]. Частицы природных полисахаридов (целлюлоза, хитин) обладают высокой анизотропией формы и способны формировать перколяционную сетку в растворе при низких концентрациях порядка единиц масс.%. Отсутствие токсичности, биоразлагаемость, биосовместимость частиц целлюлозы, позволяют создавать экологически безопасные ЭР материалы. Обнаружено, что суспензии частиц наночастиц целлюлозы в полидиметилсилоксане проявляют электрореологический эффект. Ключевую роль в изменении реологического поведения суспензий играют процессы поляризации частиц дисперсной фазы. В работе исследованы электрофизические характеристики суспензий анизотропных частиц целлюлозы в полидиметилсилоксане при концентрации 1,0 и 2,0 масс.%. Методом широкополосной импедансной спектроскопии получены частотные зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь исследуемых жидкостей в диапазоне температур от 0 до 50 °С. Использование комплексного подхода, комбинирующего структурные методы, таких как оптическая и электронная микроскопия, а также рентгеновское рассеяние с реологическими и электрофизическими позволили выявить взаимосвязь между структурой наполнителя и механизмом электрореологического эффекта.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-3088.2021.1.3).

Литература

[1] Dong Yu. et al. // Soft Matter. 2019. V. 15. P. 3473.

[2] Moon R.J. et al.// Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3941.

Превращение отходов масличного льна в ФЛАФФ-целлюлозу и МКЦ: разработка новых технологий

Ковалева К.И.¹, Михалева М.Г.¹, Воронина Л.И.¹, Политенкова Г.Г.¹,
Никольский С.Н.¹, Линь А.А.¹, Зленко Д.В.¹, Стовбун С.В.¹, Ермолин И.К.²,
Попов П.И.²

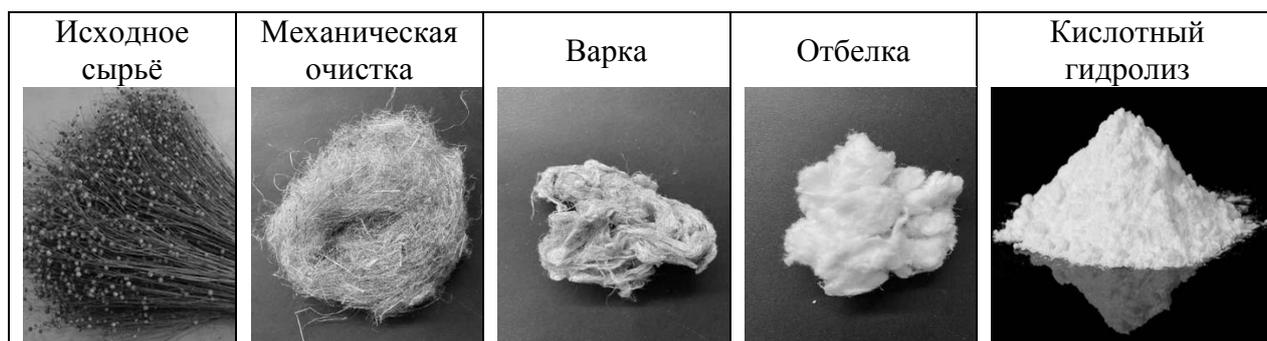
1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. ООО «РИМ», Торжок

Масличный лен (*Linum usitatissimum*) широко используется для получения льняного масла и клетчатки. «Масляные» сорта приносят много семян, но имеют плохие волокна и непригодны для изготовления текстиля. Солома масличного льна не применяется в промышленности и должна сжигаться или разлагаться естественным образом в полевых условиях. Однако она содержит целлюлозу низкой степени полимеризации, которая может быть использована в промышленности.

Поэтапная переработка отходов масличного льна до ФЛАФФ-целлюлозы и МКЦ представлена в Таблице 1.

Таблица 1 Этапы переработки соломы масличного льна



Нами были разработаны оптимальные и доступные технологии переработки отходов масличного льна для замещения импорта и насыщения рынка отечественной продукцией.

Основной проблемой промышленного применения целлюлозы масличного льна является необходимость разделения волокон целлюлозы и костры. В работе мы описываем простой подход к отделению волокон соломы масличного льна от костры, основанный на использовании барабанов с мягкой щетиной, способных обрабатывать сухую солому непосредственно в поле. Данный подход не требует предварительных этапов вымачивания и резки, стебли можно обрабатывать как есть, что значительно сокращает время обработки и стоимость. В результате однократной очистки соломы масличного льна при помощи сконструированной машины была получена пакля, содержание костры в которой не превышало 16%, что значительно меньше, чем при использовании других методов.

Кроме того, мы обнаружили несколько свойств коротковолокнистой целлюлозы масличного льна, которые обеспечивают ее эффективное использование. Для выделения чистой целлюлозы из полученного волокна был разработан и опробован на практике низкотемпературный атмосферный процесс, позволяющий получать товарную целлюлозу, микрокристаллическую и ФЛАФФ-целлюлозу. Учитывая низкую стоимость исходного сырья, использование масличного льна для производства различных видов целлюлозы также может рассматриваться как экологичный способ утилизации его соломы.

Исследование свойств липидной мембраны в присутствии глицирризиновой кислоты методом ЯМР-спектроскопии

Кононова П.А.^{1,2}, Селютин О.Ю.¹, Поляков Н.Э.¹

1. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Глицирризиновая кислота (ГК) – природное соединение, которое обладает широким спектром биологической активности, в частности, противовирусной активностью, содержится в корне солодки. ГК – амфифильная молекула, гидрофильная часть представлена остатками глюкуроновой кислоты, а гидрофобная часть – остатком глицирретовой кислоты. ГК может подавлять репликацию различных вирусов, в том числе SARS-коронавируса. Исследования показывают, что механизм действия ГК связан с взаимодействием с клеточной или вирусной мембраной. Поэтому целью данной работы является исследование взаимодействия ГК с клеточными мембранами. Исследования проводились на модели клеточной мембраны – липидных липосомах DOPC, POPC, DPPC (диолил-фосфатидилхолин, дипальмитоил-фосфатидилхолин, пальмитоил-олеоил-фосфатидилхолин), смесь DOPC и DPPC. Методами ЯМР и молекулярной динамики исследовалось изменение подвижности липидов в бислое и температуры фазового перехода, влияние кислотности среды.

Релаксационные ЯМР-эксперименты показали, что присутствие ГК в бислое фосфолипидов уменьшает их подвижность. Подвижность липидов – важная динамическая характеристика клеточной мембраны, определяющая многие её функциональные свойства. ГК включается в липидный бислой мембран DOPC, POPC, DPPC. В более упорядоченных мембранах (DPPC) вероятно возникают крупные ассоциаты ГК в бислое. Эти результаты подтверждаются результатами моделирования методом молекулярной динамики.

Изменение pH влияет на процесс взаимодействия ГК с мембраной. При изменении pH меняется упаковка фосфолипидов в мембране. Кроме того, в нейтральной и слабощелочной среде происходит процесс диссоциации кислотных групп ГК. Эксперименты показали, что ГК инициирует слияние липосом. В депротонированной форме ГК накапливается на поверхности мембраны; в протонированной форме находится внутри липидного бислоя. Также обнаружено, что в присутствии ГК наблюдается повышение температуры фазового перехода, а также увеличение коллективности фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-1580.2021.1.3) и РФФИ (грант №"20-33-70019")

Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением

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

Разработка эффективных подходов к получению водорода из природного газа является одной из актуальных проблем в современной энергетике. Известные процессы получения водорода, не смотря на свою эффективность, характеризуются рядом недостатков. Так, паровая конверсия требует больших энергетических затрат, окислительная конверсия с использованием кислорода воздуха небезопасна в результате возможности образования взрывоопасных концентраций. Углерод в этих процессах выделяется в виде диоксида, что, с учетом требования декарбонизации, энергетики и химической промышленности, ведет к дополнительным затратам на улавливание и хранение CO_2 . Альтернативой может служить процесс пиролиза метана с образованием водорода и углерода как сопутствующего продукта. Для этого могут применяться различные варианты организации процесса: термические (например, в расплавленных металлах), каталитические, плазмохимические. В последнем случае возможны различные подходы к реализации процесса, в том числе и с использованием плазмы, генерируемой микроволновым излучением (МВИ).

В работе представлены результаты по скоростному получению H_2 из CH_4 путем его прямого разложения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном микроволновым излучением при индуцированной излучением температуре в реакционном объеме реактора равной $600\text{ }^\circ\text{C}$. Метан пропускали через слой железосодержащего углеродного адсорбента, полученного из газового угля, обладающего значением тангенса диэлектрических потерь равным 12.72. При МВИ на поверхности железоуглеродной системы возникают интенсивные пробойные эффекты с генерированием плазмы. Конверсия CH_4 в H_2 и углерод составила 82 %. Также следует отметить, что процесс протекает с высокой селективностью по целевому продукту (H_2). Разработан способ скоростной регенерации катализатора парами воды при микроволновом стимулировании. В короткоцикловых экспериментах показана способность каталитической системы к превращению CH_4 с высокой конверсией и полной его регенерацией.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Спиновая динамика в ферромагнитных наноструктурах GdFeCo

Губанов Е.С.^{1,2}, Бахметьев М.В.¹, Коплак О.В.¹

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Аморфный сплав GdFeCo, является одним из привлекательных для спинтронических приложений ферромагнетиков, состоящем из подрешетки редкоземельных (RE) и переходных металлов (TM). В структурах на основе GdFeCo может быть реализовано электрическое переключение намагниченности за счет индуцированного током крутящего момента с передачей спина (STT-spin-transfer torques) и/или спин-орбитального крутящего момента (SOT- spin-orbit torque). В работе были исследованы многослойные наноструктуры GdFeCo/Ir/GdFeCo с тонким слоем GdFeCo (5 нм), полученные магнетронным напылением.

Переключение намагниченности, управляемое спин-орбитальным моментом, было обнаружено при сонаправленном направлении внешнего магнитного поля относительно намагниченности образца при $H \approx 700$ Oe с Н-образным типом контакта (рис.1 а).

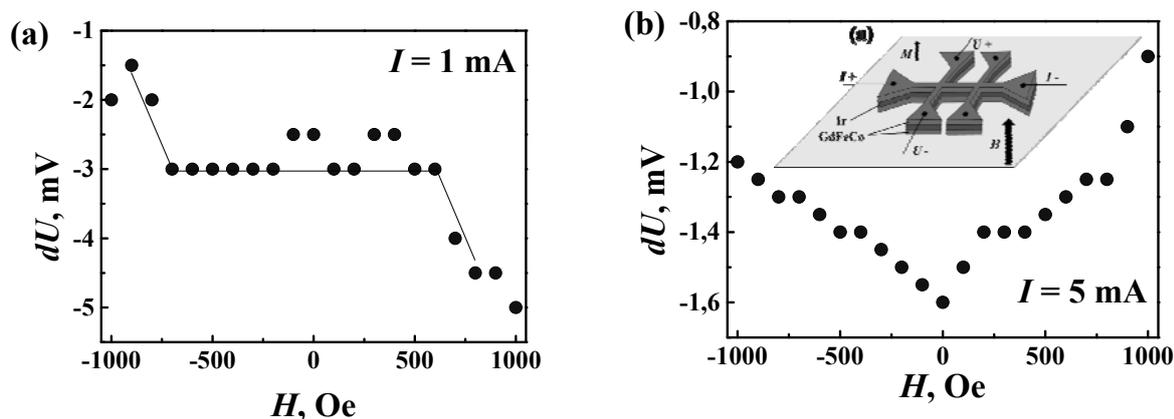


Рис 1. Зависимость dU от внешнего магнитного поля при токе $I = 1$ mA (а) и 5 mA (б).

При увеличении тока до 5 mA зависимость $dU(H)$ принимает галкообразную симметричную относительно нуля форму. Обсуждается возможности разделения вкладов спинового эффекта Холла переключение намагниченности, управляемое спин-орбитальным вращательным моментом.

Работа выполнена в рамках тематической карты ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

Металл-полимерные гибридные материалы на основе полиолефинов и наночастиц серебра: синтез и свойства

*Копнов А.Ю., Коваленко С.М., Назаров А.И., Чаплыгин Д.К., Долгова А.А.,
Аржакова О.В.*

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

Создание металл-полимерных гибридных материалов на основе промышленно выпускаемых полимеров и наночастиц серебра представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения, что обусловлено уникальными свойствами металл-полимерных материалов (антибактериальными, спектральными, каталитическими, электрофизическими и пр.). Основной проблемой при создании такого рода материалов является получение наночастиц металла заданного размера и геометрии при обеспечении их равномерного распределения по всему объему полимерного материала.

Предложен новый метод получения металл-полимерных гибридных материалов на основе полиолефинов путем проведения *in situ* восстановления ионов серебра в мезопористой полимерной матрице, полученной при деформировании полимера в физически активных жидких средах по механизму крейзинга. Проведено восстановление ионов серебра до ноль-валентного серебра при использовании боргидрида натрия в качестве восстановителя, а также при использовании экологически чистых «зеленых» методов таких, как сономеханический метод, УФ облучение, использование глюкозы в качестве восстановителя. Методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что в мезопористой полимерной матрице происходит полное восстановление ионов до ноль-валентного серебра. Наночастицы серебра равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, имеют сферическую форму и средний размер до 10 нм.

Установлено, что полученные металл-полимерные гибридные материалы обладают бактерицидными свойствами по отношению к грам-положительным и грам-отрицательным бактериям. Показано, что наночастицы серебра в полимерной матрице обладают уникальными оптическими свойствами, и интенсивность полос поглощения зависит от форм и размеров наночастиц. Полученные металл-полимерные гибридные материалы могут быть использованы в качестве сенсоров на ионы металлов, неорганические ионы и некоторые органические вещества, а также для проведения электрокатализа, фотокатализа, гетерогенного катализа и пр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00541_а.

Зависимость времени задержки теплового взрыва энергетического материала от теплофизических характеристик и условий теплообмена

Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Коптелов А.А., Rogozina A.A.
ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский

В докладе приведены результаты расчета зависимости периода задержки τ теплового взрыва конденсированного энергетического материала, содержащего нитроэфир, от его теплофизических свойств и условий теплообмена. Постановка задачи и методы ее решения изложены в работе [1]. Для кинетического уравнения, представленного в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n [1 - j(1 - \alpha)]^m, \quad (1)$$

при $n = 0$, $m = 1$ задача сводится к решению одного уравнения теплопроводности с функцией тепловыделения

$$F(T, x, t) = C^{-1} Z(1 - j) Q \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left[jZ \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \right]. \quad (2)$$

На рис. 1 приведена зависимость времени задержки теплового взрыва τ от коэффициента теплообмена H при температуре окружающей среды $T_S = 403$ К (130°C). Расчет проведен для шара диаметром 4.6 мм при следующих значениях кинетических и теплофизических характеристик: $E = 171300$ Дж/моль, $Z = 3.40 \cdot 10^{19} \text{ c}^{-1}$, $j = 0.99999$, $\lambda = 0.41 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $C = 1550 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $a = 1.40 \text{ м}^2/\text{с}$, $Q = 2 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, $T_0 = 293 \text{ К}$. Здесь же указан диапазон экспериментальных значений τ , отсчитываемых от момента установки образцов в термостате. Тепловой взрыв наблюдался во всех опытах и сопровождался разрушением тонкостенной металлической оболочки образца.

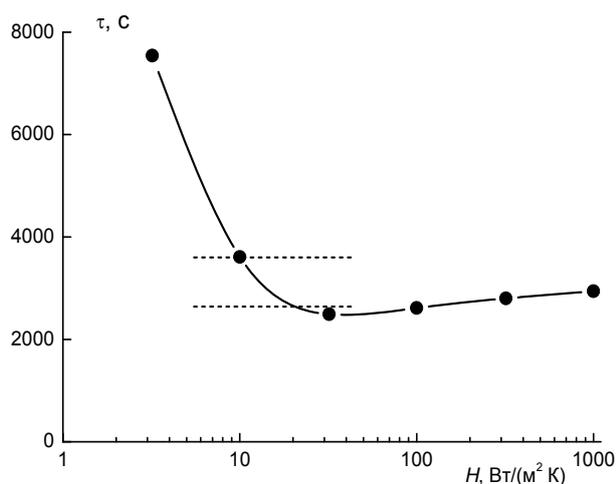


Рис. 1. Зависимость времени задержки теплового взрыва ЭКМ в герметично закрытом тигле от коэффициента теплообмена: точки – расчет; пунктирные линии – максимальное и минимальное значение τ в экспериментах с образцами массой ~ 100 мг при $T_S = 403$ К, $T_0 = 293$ К.

1. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Rogozina A.A.
// Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033-1040.

Исследование откольного разрушения в бронзовых сплавах

Копытский В.О., Петров Е.В.
ИСМАН, Черноголовка

Бронзовые сплавы широко используются в качестве основных элементов при производстве труб, шестерней, корпусов насосов и гребных винтов, преимущественно эксплуатируемых в морской воде, благодаря их отличному сочетанию высоких механических свойств с коррозионной стойкостью.

Однако, кроме коррозии, изделия из бронзы в морской среде (особенно гребные винты) подвержены кавитационной эрозии, т.к. они испытывают воздействие высокоскоростных потоков жидкости. Процесс кавитации включает в себя разрыв паровых пузырьков в жидкости, вблизи поверхности материала. Разорвавшийся пузырек посылает ударную волну на поверхность компонента. Это происходит регулярно и вызывает усталостный тип нагружения. Возникающие повреждения на поверхности создают характерную «изъеденную» структуру, что в конечном итоге приводит к образованию откольного разрушения в материале.

Знание процессов динамической деформации и разрушения, происходящих при высоких скоростях деформации, необходимо для создания защиты, и предотвращения возникновения откольного разрушения в бронзовых сплавах.

Откольное разрушение – это тип внутреннего разрушения материала, вызванного динамическими растягивающими напряжениями, возникающими в результате интерференции разреженных ударных волн. Волна разрежения происходит от сжимающей волны отраженной от свободной поверхности.

Объектами исследования являются бронзы марок БрАЖ9-4, БрАМЦ9-2 и латунь ЛС59-1, которые обладают высокой прочностью и стойкостью к коррозии, а также являются наиболее часто используемыми материалами при создании гребных винтов судов, что делает их идеальными объектами для проведения экспериментов. В экспериментальных исследованиях используются две схемы ударно-волнового нагружения: метание пластины-ударника и обжатие скользящей детонационной волной, позволяющие варьировать интенсивность нагружения.

Исследование особенностей образования откольной повреждаемости в бронзах, после ударно-волнового нагружения, требуется для определения начальной стадии разрушения. Это необходимо для поиска способов модификации бронзовых сплавов, чтобы продлить срок службы изделий.

Антимикробное воздействие наноструктурированных покрытий на тканевых подложках

Костров А.Н.¹, Плюта В.А.², Падей Д.А.^{2,4}, Хмель И.А.², Веселова В.О.^{1,3},
Втюрина Д.Н.¹, Надточенко В.А.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт» – ИМГ, Москва
3. ИОНХ РАН, Москва
4. РХТУ им. Д.И. Менделеева

Чрезмерное и неправильное использование антибиотиков широкого спектра действия, особенно в медицинских учреждениях, усугубляет проблему внутрибольничных инфекций (ВБИ), которые, помимо вреда здоровью, наносят большой экономический ущерб [1]. Одним из методов борьбы с ВБИ является использование биоцидных тканей в больницах. Антимикробный текстиль может быть получен путем покрытия текстиля антибактериальными наночастицами. Известно, что оксидные наночастицы могут проявлять антибактериальные свойства благодаря ОН-радикалам, возникающим из-за дефектов в их кристаллической структуре. В данной работе методом ультразвуковой кавитации [2] на ткань были нанесены наноструктурированные покрытия (НСП) из 1) CuO; 2) TiO₂; 3) ZnO; 4) ZnO с добавлением ПАВ (СТАВ - цетилтриметиламмоний бромид); 5) ZnO и TiO₂ и исследованы антибактериальные свойства данных покрытий.

При культивировании бактерий на твердой питательной среде все исследуемые НСП (за исключением CuO) проявляют антибактериальное действие в отношении *Escherichia coli* BW25113. Бактерии *Chromobacterium violaceum* CV12472 и *Pseudomonas chlororaphis* 449 оказались более устойчивы к действию НСП. При действии НСП на *C. violaceum* CV12472 выраженной антибактериальной активностью обладал только образец обработанный (ZnO + ПАВ).

При культивировании бактерий на жидкой питательной среде исследуемые НСП не оказывали действия на их рост. При разведении ночной культуры *C. violaceum* CV12472 в 1000 раз и инкубации с образцами, обработанными ZnO, (ZnO + ПАВ) или (ZnO + TiO₂), наблюдалось незначительное увеличение количества клеток бактерий (КОЕ) по сравнению с контролем. Известно, что в определенных концентрациях цинк, как и ряд других металлов, необходим для поддержания клеточного метаболизма; цинк участвует в большом количестве клеточных процессов. Наблюдаемый эффект может быть объяснен тем, что образцы НСП содержащие оксид цинка, испуская ионы цинка в питательную среду, увеличивают концентрацию доступного для усвоения бактериями цинка, что в свою очередь способствует бактериальному росту.

Полученные данные демонстрируют, что действие НСП на тканевой подложке на бактерий зависит от условий их культивирования, что следует учитывать при прикладном применении НСП.

Работа выполнена при поддержке Программы научно-исследовательских и технологических работ Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020-2024 годы (Эколан Т-1.13)

[1] Monegro A. F., Muppidi V., Regunath H. Hospital acquired infections // StatPearls [Internet]. – 2020.

[2] Abramova A. et al. A sonochemical technology for coating of textiles with antibacterial nanoparticles and equipment for its implementation // Materials Letters. – 2013. – V. 96. – P. 121-124.

Гетерогенное инициирование радикальной полимеризации системой ПАВ – гидропероксид.

Круговов Д.А., Гатин А.К.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Способность катионных ПАВ влиять на радикальный распад гидропероксидов предоставляет возможность использовать данные системы для ускорения окисления различных углеводов и инициирования процессов радикальной полимеризации [1].

Ранее [2] было показано, что нанесенные на твердый носитель катионные ПАВ способны также ускорять радикальный распад гидропероксидов и инициировать процессы окисления и полимеризации. Ацетилхолин (ACh), являющийся четвертичной аммониевой солью, хоть и не обладает свойствами ПАВ, также способен катализировать распад органических гидропероксидов по свободно-радикальному механизму [3].

В работе исследовали полимеризацию метилметакрилата (ММА) и гидроксиэтилметакрилата (HEMA), инициированную бинарной системой катионное ПАВ или ACh - гидропероксид, в условиях гетерогенного инициирования на поверхности слюды с адсорбированным слоем катионного ПАВ (СТАВ, СРВ) и ACh.

В таблице 1 сопоставлены кинетические характеристики образования радикалов, образующихся при распаде гидропероксида кумила (ГПК) под действием катионных ПАВ и ACh в хлорбензоле.

Таблица 1. Кинетические характеристики образования радикалов в системах ГПК (20 мМ) – ПАВ (1,5 мМ) в хлорбензоле при 37 °С (акцептор кверцетин)

ПАВ	W_i , моль/(л·с)	ϖ_i , л/(моль·с)	k_r , с ⁻¹
Без ПАВ	0	0	$5,7 \cdot 10^{-13}$
СТАС	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-6}$
СРВ	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-6}$
АСh	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-6}$

W_i - скорость иницирования радикалов, равная скорости расщепления акцептора (А), $W_i = f \cdot (-d[A]/dt)$

ϖ_i - удельная скорость генерирования радикалов, $\varpi_i = W_i / ([LOOH] \cdot [ПАВ])$

Гетерогенные катализаторы радикального распада гидропероксидов были получены путем адсорбции катионных ПАВ или АСh на поверхности слюды. В эксперименте измеряли изменение массы пластинок слюды с адсорбированным слоем ПАВ или АСh, помещенных в пробирки с раствором ГПК в мономере (ММА или НЕМА). Морфология поверхности образцов пленок исследовалась на атомно-силовом микроскопе Solver HV (НТ-МДТ, Россия) при атмосферном давлении с использованием стандартных зондов. АСМ работал в двух режимах – полуконтактном и фазового контраста с использованием кантилеверов марки НА_НС (НТ-МДТ, Россия).

Радикальная полимеризация, инициированная адсорбированным на поверхности носителя катионным ПАВ или ацетилхолином, в сочетании с гидропероксидом путем генерирования радикалов на поверхности твердого порошка открывает возможность получения интересных композиционных материалов. Разработка новых высокомолекулярных материалов с заданными характеристиками и свойствами является актуальной задачей современной полимерной химии.

Литература.

1. Кругов Д.А., Писаренко Л.М., Кондратович В.Г., Щеголихин А.Н., Касаикина О.Т. // Нефтехимия.2009. № 2. С. 216.
2. Kasaikina, O. T. , Potapova, N. V. Krugovov, D. A. Berezin M. P. Polymer Science, Series B, 2017, V. 59, No. 3, P. 225.
3. N.V. Potapova ,D.A. Krugovov, O.T. Kasaikina Effect of some membrane lipids on radical generation in the system acetylcholine-hydroperoxide// Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special Issue C (pp. 275-279) 2018

Кинетика газофазной реакции гидроксильного радикала с триметилфосфатом и диметилметилфосфонатом при температурах 273-837К.

Кошляков П.В.¹, Баркова Д.А.¹, Герасимов И.Е.¹, Чесноков Е.Н.,¹
Сяокай Чжан² и Красноперов Л.Н.²

1. ИХКГ СО РАН.
2. NJIT, Newark, U.S.A.

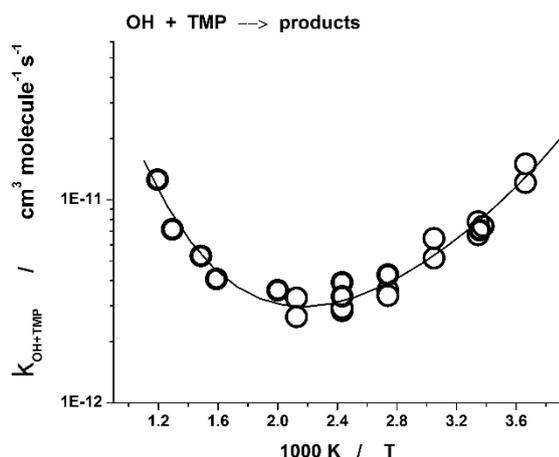
Была изучена кинетика реакции гидроксильного радикала OH с триметилфосфатом (CH₃O)₃PO (TMP) в реакции OH + TMP → продукты и диметилметилфосфонатом (CH₃O)₂CH₃PO (DMMP) в реакции OH+DMMP → продукты при давлении буферного газа He 1 атм. в диапазоне температур 273-837К.

Гидроксильные радикалы образуются в быстрых реакциях электронно-возбужденных атомов кислорода O (1D) с H₂O или H₂. Возбужденные атомы кислорода O (1D) были получены фотолизом озона, O₃, на длине волны 266 нм (4-я гармоника Nd: YAG-лазера) в диапазоне температур 273-470 К и фотолизом N₂O на длине волны 193 нм (экимерный ArF-лазер) в температурном диапазоне 470-837 К.

Константа скорости реакции имеет V-образную температурную зависимость с точкой поворота 471 К для TMP (см.рис) и 540 К для DMMP. Константа скорости для реакции OH + TMP может быть довольно хорошо согласована с трехпараметрическим модифицированным выражением Аррениуса:

$$k_1 = 7.52 \times 10^{-18} (T/298)^9 \exp(34367 \text{ J mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

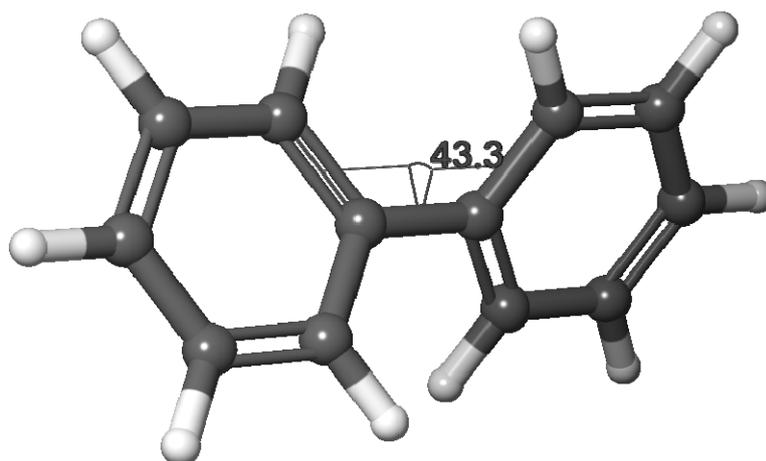
Для реакции OH + TMP было доступно только одно косвенное экспериментальное измерение при одной температуре. Температурная зависимость в расширенном температурном диапазоне, полученная в этом исследовании, вместе со своеобразной V-образной температурной зависимостью будет иметь влияние на моделирование ингибирования пламени фосфатами, а также на дальнейшее понимание механизмов элементарных химических реакций.



DFT расчёт торсионного угла в молекуле дифенила: выбор функционала и базиса

Крылов А.А., Алексеев В.Г., Феофанова М.А.
ТвГУ, Тверь

При компьютерном моделировании структуры и физико-химических характеристик молекул, содержащих сопряжённые ароматические циклы, важной задачей является правильный расчёт торсионного угла. Известно, что при расчёте методом DFT результаты в значительной степени зависят не только от базиса, но и от функционала. Проведён расчёт молекулы дифенила с использованием функционалов различных типов: GGA (B97-D3, OLYP-D3, BLYP-D3), meta-GGA (SCAN, TPSS, M06-L), meta-NGA (MN12-L, MN15-L), hybrid GGA (B3LYP-D3, PW6B95-D3, M05-2X-D3, M06-2X-D3, MN15). Показано, что наилучшее совпадение результатов расчёта с экспериментальными данными обеспечивает использование функционалов ω B97X-D, M05-2X-D3, M06-2X-D3 и базиса 6-311G**++.



Функционал / базис	Торсионный угол, град
Экспериментальные данные	44.4
ω B97X-D / 6-31G**++	42.5
ω B97X-D / 6-311G**++	43.3
M05-2X-D3 / 6-31G**++	41.8
M05-2X-D3 / 6-311G**++	42.3
M05-2X-D3 / cc-pVDZ++	40.9
M05-2X-D3 / def2-SVPD	36.1
M06-2X-D3 / 6-31G**++	40.9
M06-2X-D3 / 6-311G**++	41.3
M06-2X-D3 / cc-pVDZ++	39.4
M06-2X-D3 / def2-SVPD	34.5

Электрореологическая активность композиционных частиц пористого хитозана с наночастицами серебра

*Кузнецов Н.М.¹, Ковалева В.В.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Волков Д.А.,¹
Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Григорьев Т.Е.,¹ Чвалун С.Н.^{1,2}*

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Электрореологические (ЭР) жидкости представляют собой суспензии непроводящей жидкости, наполненной легко поляризуемыми частицами. ЭР эффект заключается в изменении реологического поведения суспензии, связанном с формированием колончатых структур из частиц дисперсной фазы под действием электрического поля [1].

Особым классом наполнителей для ЭР жидкостей являются полимерные и композитные частицы. Применение биополимеров открывает возможность для создания экологически безопасных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками и низкой концентрацией дисперсной фазы. Недавно была показана высокая эффективность жидкостей, наполненных высокопористыми частицами хитозана, при концентрации менее 1 масс.% (0.62 об.%) [2,3]. Изменение электрофизических характеристик за счет формирования композитных частиц позволяет регулировать ЭР активность наполнителя. В работе методом сублимационной сушки получены композиционные высокопористые частицы хитозана с наночастицами серебра. Морфологию и состав частиц подтверждали методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Исследовано реологическое поведение суспензий композитных частиц в полидиметилсилоксане вне и под действием электрического поля, определен механизм ЭР эффекта. Природу ЭР отклика исследовали методом широкополосной диэлектрической спектроскопии, выявлены частотные зависимости проводимости, истинной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости, а также тангенса диэлектрических потерь в зависимости от состава наполнителя. Методом оценки седиментационного отношения исследована устойчивость суспензий. В докладе обсуждаются перспективы создания ЭРЖ с заранее заданными, управляемыми свойствами.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00205).

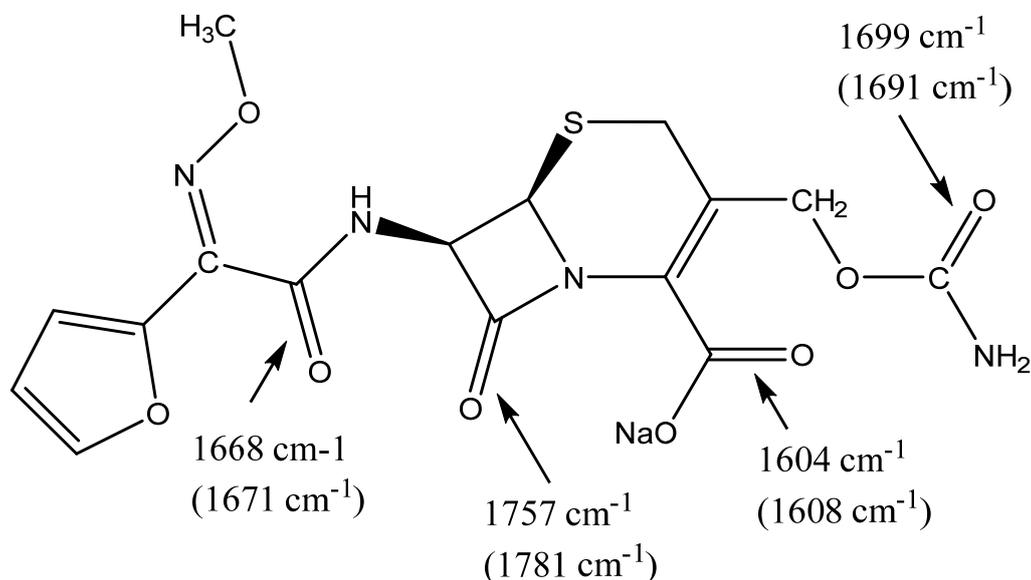
Литература

- [1] Parthasarathy M., Klingenberg D. J.// *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 1996. V. 17, № 2. P. 57
- [2] Kuznetsov N.M. et al.// *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 256. P. 117530.
- [3] Kuznetsov N.M. et al.// *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9 P. 3802.

ИК спектр натриевой соли цефуроксима: экспериментальные данные и DFT расчёт

Кузнецова А.А., Алексеев В.Г.
ТвГУ, Тверь

Цефуроксим – цефалоспориновый антибиотик второго поколения, в медицине применяется в виде натриевой соли (NaCfur). В экспериментальном спектре NaCfur проявляются четыре близко расположенные интенсивные полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в составе амидной, бета-лактамной, карбаматной и карбоксилатной групп, однако литературных данных об отнесении полос найти не удалось. Отнесение полос поглощения проведено на основе результатов расчёта ИК спектра NaCfur методом DFT/BLYP-D3/6-311G**++ в программе Jaguar (Schrodinger, Inc.). Выбор методики проведён на основе расчёта ИК спектров ацетат-аниона, 2-пирролидона, N-метилацетамида и метилкарбамата, которые можно рассматривать как структурные фрагменты молекулы цефуроксима. Выбор функционала BLYP-D3 сделан на основе сравнительных расчётов, выполненных в базисе 6-31G*+ с использованием функционалов B97-D3, BLYP, BLYP-D3, BLYP-D3(BJ), OLYP-D3, SOGGA, SOGGA-11, N12, M06-L, MN15-L, PKZB, ω B97X-D, PW6B95-D3, B3LYP-D3, M06-D3, M06-2X-D3, M06-HF-D3. Выбор базиса проведён на основе сравнительного расчёта ИК спектра аниона Cfur⁻ с использованием функционала BLYP-D3 в базисах 6-31G**+++, 6-311G**+++, cc-pVDZ++, def2-SVPD.



Структурная формула цефуроксима с указанием экспериментальных значений волновых чисел полос поглощения. Теоретически рассчитанные значения указаны в скобках

Экспериментальный ИК спектр NaCfur записан на приборе Bruker Equinox 55 для образца в виде таблетки с KBr.

Разработка хитосом для инкапсулирования и адресной доставки лекарственных веществ

Кузнецова Д.А., Васильева Э.А., Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ
КазНЦ РАН, Казань

На сегодняшний день очень актуальна декорация поверхности липосом различными биополимерами для применения в доставке лекарственных веществ. Катионный хитозан занимает особое место среди всех биополимеров, благодаря его уникальным свойствам. Образующиеся комплексы между липосомами и хитозаном называются хитосомами. Однако, хитозан плохо растворим в воде и для решения этой проблемы при создании смешанных композиций используют различные модификации хитозана.

В рамках данной работы произведено декорирование отрицательно заряженной поверхности липосом на основе соевого липида (S-75) катионным биополимером хитозан-гликолем (ХГ). Для полученных хитосом оптимизирован состав, оценены физико-химические характеристики (гидродинамический диаметр, дзета-потенциал, индекс полидисперсности), стабильность во времени. Для нахождения оптимальной концентрации ХГ, необходимой для компенсации заряда липосом, концентрация липида оставалась постоянной (1 мМ), а концентрация ХГ варьировалась от 0.01% до 0.5 %.

Оценка дзета-потенциала хитосом показала, что даже минимальное добавление ХГ (0.01%) приводит к перезарядке поверхности липосом (от -50 мВ до +41 мВ), что в свою очередь демонстрирует успешное формирование хитосом. Дальнейшее увеличение концентрации ХГ, незначительно увеличивает положительный заряд комплекса. Гидродинамический диаметр хитосом увеличивается (140-1000 нм) с ростом концентрации ХГ, и наблюдается бимодальное распределение частиц. Наиболее оптимальные характеристики хитосом получены при дозировке компонентов S75 и ГХ 1 мМ и 0.01%, соответственно. Следует отметить, что модифицированные ХГ липосомальные системы сохраняют стабильность в течение 3 месяцев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 19-73-30012.

Новое производное тетракис-пентафторфенил хлорина как универсальный фоторадиосенсибилизатор

Кузьмин В.А.⁴, Ольшевская В.А.¹, Зайцев А.В.¹, Петрова С.А.², Архипова А.Ю.³,
Мойсенович М.М.³, Костюков А.А.⁴, Егоров А.Е.⁴, Королева О.А.⁴,
Головина Г.Г.⁴, Володина Ю.Л.⁵, Калинина Е.В.², Сакурай Ю.⁶, Танака Х.⁶,
Миешуи Н.⁶, Штиль А.А.⁵

1 ИНЭОС РАН, Москва

2 РУДН, Москва

3 МГУ, Москва

4 ИБХФ РАН, Москва

5 НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва

6 Национальный институт Фукуи, Япония

Тетрапиррольные гетероциклы находят широкое применение в фотодинамической терапии (ФДТ). Был синтезирован новый бифункциональный фотосенсибилизатор на основе тетракис-пентафторфенил хлорина. Данное вещество может выступать как фотосенсибилизатор при облучении красным светом, что важно для проведения ФДТ, в связи с повышенной проницаемостью биологических тканей. Введение карборановых фрагментов в молекулу делает возможным использование её в качестве сенсибилизатора при проведении бор-нейтрон захватной терапии. Полученное соединение обладает интенсивной полосой поглощения в красной области электромагнитного спектра.

Было изучено связывание фотосенсибилизатора с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) и липопротеинами низкой плотности (ЛНП). Значение констант связывания ($1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ для ЧСА) и ($3.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ для ЛНП) указывают на высокую эффективность процесса, что важно для доставки фотосенсибилизатора в раковые клетки. Методами импульсного фотолиза были получены спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний нового фотосенсибилизатора с временами жизни $\tau = 1,0$ мс. Были получены константы тушения триплетных состояний кислородом ($k_q = 2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Было показано образование синглетного кислорода при переносе энергии с триплетного состояния фотосенсибилизатора на кислород. Полученные значения квантового выхода синглетного кислорода (0,59) указывают эффективный перенос энергии. В дальнейшем было показано значительное накопление нового фотосенсибилизатора в раковых клетках при низкой темновой фототоксичности. Методом конфокальной микроскопии показана генерация активных форм кислорода на клетках крысиной глиомы С6. По результатам работы была опубликована статья: V. A. Ol'shevskaya, A. V. et al. / *Dyes and Pigments*, vol. 186, 2021, 108993.

Спектроскопические измерения проведены на базе ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН. Работы по синтезу были выполнены с финансовой поддержкой Минобрнауки России.

Предельно короткие импульсы в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками в присутствии магнитного поля

Конобеева Н.Н., Кульбина А.С., Мохов М.С., Белоненко М.Б.
Волгоградский государственный университет, Волгоград

Для решения многих задач прикладного характера необходимо формировать мощный электромагнитный импульс с заданными характеристиками. При этом важным вопросом является изучение поведения импульса в среде под действием сильных внешних полей. Отметим, что с помощью магнитного поля можно управлять свойствами оптических импульсов, что подтверждается эффектом Фарадея и магнитооптическим эффектом Керра. В этом контексте, среды, содержащие углеродные нанотрубки, с точки зрения их стабилизирующего воздействия обладают высоким потенциалом для применения в области разработки оптоэлектронных приборов [1]. В предыдущих исследованиях рассматривалась только одна поляризация света, когда ось нанотрубок была параллельна вектору электрического поля [2].

В данной работе будет учтена и вторая поляризация, а также разные величины компонент скорости. Таким образом, учитывается влияние самой общей поляризации на распространение предельно коротких импульсов в диэлектрическом анизотропном кристалле с УНТ под действием постоянного магнитного поля.

Отметим, что закон дисперсии, который описывает свойства электронов УНТ в присутствии магнитного поля имеет вид [10**Ошибка! Залка не определена.**]:

$$\varepsilon_s(p) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap_z) \cos\left(\frac{\pi}{n}\left(s + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi}{n}\left(s + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right)}$$

где $s=1, \dots, m$, углеродная нанотрубка имеет тип $(m,0)$, $\gamma_0 \approx 2.7$ эВ, $a=3b/2\hbar$, b - расстояние между соседними атомами углерода, Φ - магнитный поток через поперечное сечение УНТ, $\Phi_0 = \hbar c/e$ - квант магнитного потока [3].

Показано, что величина магнитного поля позволяет управлять как амплитудой, так и формой импульса при его распространении по образцу.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Совета по грантам Президента РФ (грант № МД-3173.2021.1.2).

1. N.R. Sadykov, E.T. Muratov, I.A. Pilipenko and A.V. Aporoski, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 120, 114071.
2. N.N. Konobeeva, E.G. Fedorov, N.N. Rosanov, A.V. Zhukov, R. Bouffanais and M.B. Belonenko, *J. Applied Physics*, 2019, 126(20), 203103.
3. A.A. Ovchinnikov and V.V. Atrazhev, *Physics of the Solid State*, 1998, 40, 1769-1773.

Изучение влияния макромолекул гуминовых кислот на структуру эритроцитов некоторых животных методом абсорбции

Лаврик Н.Л.¹, Ильичёва Т.Н.²

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», Кольцово, Новосибирская область

С целью изучения межмолекулярного взаимодействия между эритроцитами и гуминовыми кислотами ГК были получены спектры абсорбции эритроцитов из свежей крови петуха, морской свинки, гуся в растворах с гуминовыми кислотами, выделенными из бурых углей. Было установлено, что добавление ГК к эритроцитам приводит к разнонаправленным сдвигам максимума полосы $Sore$ в спектре поглощения эритроцитов. Так для раствора {эритроциты морской свинки [$1.5 \cdot 10^{12}$ шт/л] + ГК №1} эта разность составляла $\Delta\lambda = +3.3$ нм (коротковолновой сдвиг), для раствора {эритроциты петуха [$2 \cdot 10^{12}$ шт/л] + ГК №1} $\Delta\lambda = -1.5$ нм (длинноволновой сдвиг) и для раствора {эритроциты гуся [$6 \cdot 10^{11}$ шт/л] + ГК №1} $\Delta\lambda = +4.3$ нм (коротковолновой сдвиг). Сравнение спектров поглощения оксигемоглобина морской свинки с двумя образцами ГК показало, что при любых концентрациях эритроцитов положения максимумов полосы $Sore$ для разных образцов ГК различаются. Полученные данные свидетельствуют об индивидуальном характере взаимодействия мембран эритроцитов с макромолекулами гуминовых кислот. Для объяснения полученных результатов предложены 2 качественные гипотезы. 1 – «Структурная гипотеза». В рамках этой гипотезы молекулы мембрано связанного оксигемоглобина, которые находятся в объёме эритроцита, могут претерпевать заметные структурные изменения за счёт деформации мембраны эритроцита. 2 - «Гипотеза комплексообразования». В рамках этой гипотезы объяснение наблюдаемым сдвигам положения максимума полосы $Sore$ заключается в возможности попадания легких фрагментов ГК через эритроцитарную мембрану во внутреннюю область эритроцита. Попадание фрагментов ГК в эритроцит может приводить к образованию комплексов {оксигемоглобин-ГК}. При этом в образовании комплекса могут принимать участие как свободные молекулы оксигемоглобина, так и мембрано связанные. Делается заключение об индивидуальности эффекта взаимодействия ГК с эритроцитами изученных животных, который наблюдается на молекулярном уровне, что коррелирует с ранее полученной информацией об индивидуальном характере гемагглютинации эритроцитов этих животных.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бифотохромных диад на основе арил-8-оксихинолилэтилена с декаметиленовым мостиком

Ли В.М.¹, Будыка М.Ф.¹, Гавришова Т.Н.¹, Дозморев С.А.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

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

Разработан метод синтеза симметричных бифотохромных диад, в которых два одинаковых фотохрома (арил-8-оксихинолинэтилена, где арил – фенил, 9-антрил или 1-пиренил) ковалентно связаны декаметиленовой цепочкой, исходя из 8-гидроксиринальдина, арилальдегида и 1,10-дибромдекана (схема 1). Строение полученных соединений **1a-c** доказано совокупностью физико-химических методов исследований.

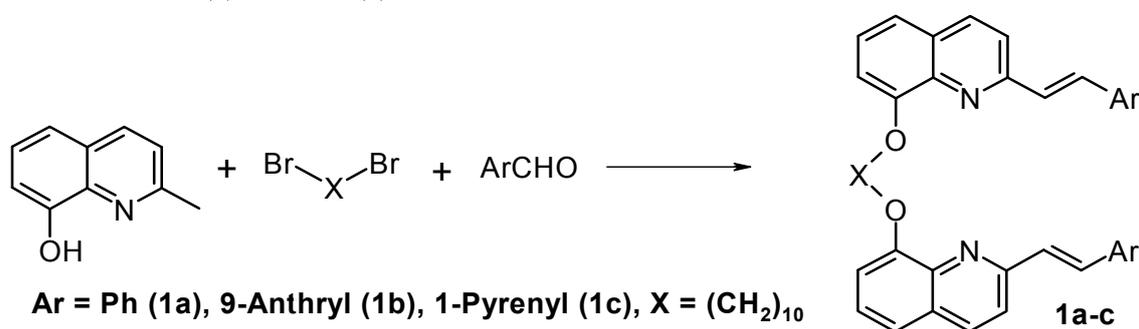


Схема 1

Структура полученных диад исследована с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные нековалентные взаимодействия. Показана возможность существования конформеров диад, в которых концевые фотохромы, за счет π-стэкинг взаимодействия, находятся на расстоянии, достаточном для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств синтезированных диад показало, что наиболее коротковолновым спектром поглощения (до 400 нм) обладает диада **1a**, в которой SQ фотохром имеет минимальный размер π-системы, при этом широкие длинноволновые полосы поглощения (ДВП) диад **1b** и **1c** распространяются до 450 нм, что делает эти диады чувствительными к видимому свету. Соединения **1a** и **1c** являются сравнительно хорошими люминофорами (значения квантовых выходов флуоресценции $\phi_{fl} > 0.15$ в EtOH), в то время как диада **1b** имеет низкий $\phi_{fl} = 0.022$.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Исследование реакции фотоциклизации 3-(2-метоксистирил)бензо[*f*]хинолина методом масс-спектрометрии

Ли В.М.¹, Будыка М.Ф.¹, Гавришова Т.Н.¹, Дозморов С.А.^{1,2},
Козловский В.И.³

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
3. Филиал ФИЦ ИХФ им. Н. Н.Семенова РАН, Черноголовка

Под действием света 3-(2-метоксистирил)бензо[*f*]хинолин (2MSBQ) подвергался обратимой фотоизомеризации (ФИ) с квантовыми выходами 0.39 – 0.44. При длительном облучении 2MSBQ происходило постепенное уменьшение длинноволновой полосы поглощения (ДВП) 2MSBQ в области 320 – 390 нм и рост поглощения в области 430 – 440 нм. Появление новой ДВП в видимой области спектра связано с протеканием реакции фотоциклизации (ФЦ) в *цис*- (*Z*-) изомере.

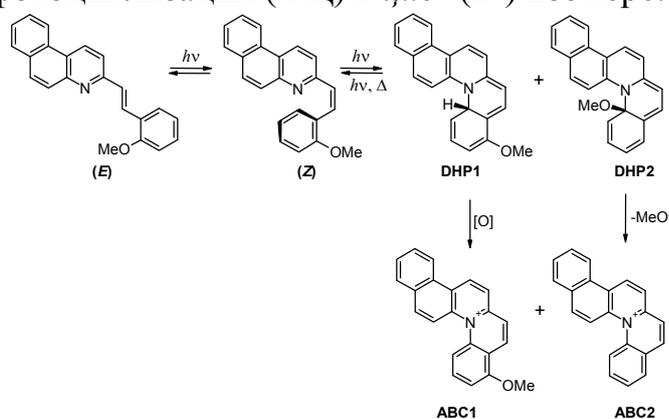


Схема 1

Вследствие несимметричного стирильного фрагмента в 2MSBQ реакция ФЦ может происходить по двум направлениям с образованием DHP1 и DHP2. Далее в результате окисления или отщепления метоксид-аниона образуются конечные фотоциклопродукты – производные 12b-азониа-бензо[с]хризена ABC1 и ABC2 (схема 1).

Реакционные смеси при фотолизе 2MSBQ были исследованы методом масс-спектрометрии с электрораспылением. Исходное соединение дает в спектре пик протонированного молекулярного иона (MH^+) с $m/z = 312.14$, первичные продукты ФЦ (DHP1 и DHP2) неотличимы от него по массе. По мере фотолиза интенсивность этого пика уменьшалась, при этом увеличивалась интенсивность пиков с $m/z = 310.12$ и 280.11 . Эти значения m/z соответствуют молекулярным ионам (M^+) катионов ABC1 и ABC2.

При протонировании 2MSBQ реакция ФЦ блокировалась, наблюдалась только ФИ, при этом квантовые выходы ФИ увеличивались.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Спин-инвертирующие адиабатические импульсы для ЯМР и ЭПР спектроскопии

Лукзен Н.Н., Иванов К.Л.

Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

Методы адиабатической инверсии хорошо подходят для широкополосного возбуждения в ЯМР и ЭПР. Идея адиабатической инверсии заключается в использовании импульса (радиочастотного импульса в случае ЯМР или микроволнового импульса в случае ЭПР) с зависящей от времени отстройкой частоты, изменяемой таким образом, что происходит прохождение через резонанс. Когда прохождение резонанса достаточно медленное, вектор спина всегда следует за эффективным полем во вращающейся системе отсчета, у которого z -компонента равна отстройке частоты, а x -компонента равна амплитуде радиочастотного поля, или, в случае ЭПР, микроволнового поля. Если начальная отстройка частоты от резонанса намного больше, чем амплитуда РЧ-поля, то эффективное поле и вектор спина параллельны оси z . Прохождение через резонанс означает, что отстройка от резонанса меняет знак, как и вектор спина, т.е. спин инвертируется.

В данной работе мы развиваем идею импульсов с постоянным во времени параметром адиабатичности и рассматриваем наиболее общий случай, в котором как амплитуда, так и отстройка частоты РЧ поля от резонанса зависят от времени. Получено общее решение для временной зависимости отстройки частоты, для произвольного вида временной зависимости амплитуды РЧ поля, которое гарантирует постоянную адиабатичность в течение всего импульса. Мы также в данной работе сравниваем эффективность инверсии спина при использовании нашего подхода с вариантами инвертирующих спин импульсов, в частности, с линейной разверткой частоты при постоянной РЧ-амплитуде и с другими широко используемыми адиабатическими импульсами.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00234).

Изменения в кристаллической фазе СВМПЭ в композитах СВМПЭ/бор при окислении озоном

*Маклакова И.А., Крашенинников В.Г., Кудинова О.И., Шашкин Д.П.,
Новокишова Л.А.*
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) синтезированы композиционные материалы на основе СВМПЭ и бора с применением каталитической активации поверхности частиц бора соединением переходного металла в среде органического растворителя с последующей полимеризацией этилена на поверхности наполнителя.

Было исследовано изменение в кристаллической фазе (КФ) в композитах СВМПЭ-бор с содержанием бора от 0 до 68 мас.% при окислении озоном в зависимости от времени окисления.

СВМПЭ относится к аморфно-кристаллическим полимерам, кристаллические области СВМПЭ могут находиться в орторомбической и моноклинной формах. Моноклинная форма термодинамически нестабильна, но в обычных условиях в СВМПЭ может существовать неограниченно долго из-за большого времени релаксации.

Согласно данным РФА и ДСК в насцентных образцах композитов содержится и моноклинная, и орторомбическая фазы СВМПЭ, тогда как после плавления остаётся только орторомбическая. Энтальпия плавления насцентного полимера в композите почти в полтора раза выше, чем при плавлении кристаллизованного из расплава, и температура максимума выше примерно на 10°C.

Изменения, происходящие в КФ СВМПЭ в насцентных образцах исследованных композитов и после первого плавления во время окисления озоном при 110°C были исследованы методами ДСК и РФА.

Считается, что окисление полимера протекает главным образом в аморфной области, т.к. в основном в аморфной области происходит диффузия окислителя. В кристаллах, где диффузия окислителя затруднена, окисление начинается на поверхности кристалла и постепенно продвигается вглубь.

При окислении насцентных образцов композитов наблюдается резкое уменьшение количества КФ в первый момент окисления. При этом достаточно сильно смещается и максимум пика плавления. Возможно, это связано с разрывом цепей ПЭ, составляющих моноклинную форму. Они находятся в напряженном состоянии и легко подвергаются деструкции. Вероятно, окисление приводит к снятию напряжения в кристалле и способствует переходу моноклинной фазы в орторомбическую.

Работа выполнена при поддержке Госзадания № 0082-2019-0004

Определение ключевых интермедиатов гидрирования уксусной кислоты в этанол на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе методом in situ ИК спектроскопии.

Маколкин Н.В.¹, Kim H.U.², Пакуитис Е.А.¹, Jae J.², Бальжинимаев Б.С.¹

1. ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

2. School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, Republic of Korea

Одной из основных реакций в химической, а в частности фармацевтической промышленности является гидрирование карбонильных соединений. Особенно актуальным становится гидрирование карбоновых кислот в связи с все большим использованием биомассы в качестве источника сырья, т.к. при переработке биомассы образуется большое количество карбоновых кислот. Одно из наиболее перспективных направлений это получение энантиоочищенных спиртов из карбоновых кислот, что критически важно для производства фармакологических препаратов.

Ранее было показано, что Pt-ReOx/TiO₂ катализаторы проявляют активность и показывают высокую селективность и энантиоселективность в жидкофазном гидрировании ряда карбоновых кислот.

В рамках данной работы методом in situ спектроскопии было изучено взаимодействие Pt-ReOx/TiO₂ катализатора с H₂ и газовой уксусной кислотой, идентифицированы поверхностные формы адсорбированной кислоты и гидриды платины. Была определена реакционная способность данных промежуточных соединений в гидрировании.

После взаимодействия H₂ с катализатором при T=200°C было зафиксировано появление полосы поглощения в области 2029 см⁻¹, которая относится к гидриду платины Pt-H. При адсорбции паров уксусной кислоты на поверхности катализатора наблюдалось образование полос поглощения, относящихся к бидентатно координированным ацетатам и молекулярно адсорбированной уксусной кислоты.

При взаимодействии H₂ с Pt-ReOx/TiO₂ катализатором после адсорбции уксусной кислоты, в первую очередь уменьшается интенсивность полос молекулярно адсорбированной кислоты, в то время как ацетаты гидрируются более медленно. Кинетический анализ показал, что скорость убыли интенсивности полос молекулярно адсорбированной уксусной кислоты по порядку величины совпадает с общей скоростью реакции определенной при каталитических испытаниях катализатора. Исходя из этого, можно сделать вывод, что именно молекулярно адсорбированная кислота является основным реакционноспособным интермедиатом реакции гидрирования уксусной кислоты в этанол на Pt-ReOx/TiO₂ катализаторе.

Наноноситель на основе метилурацилвиологен кавитанда

Мансурова Э.Э.¹, Низамеев И.Р.², Кадилов М.К.³, Зиганшина А.Ю.³,
Антипин И.С.¹

1. Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань
2. Казанский национальный технический университет им. А.Н. Туполева, Казань
3. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

Наноносители необходимы в различных областях в качестве доставщиков веществ, а также в качестве строительных блоков для создания сложных архитектур. Особенно важны наноносители для медицины, для визуализации и диагностики очагов поражения и для адресной доставки лекарственных средств в поврежденные участки.

Ранее в нашей лаборатории был разработан новый метод получения наноносителей, заключающийся в предорганизации амфифильных кавитандов в трехмерные структуры и последующей сшивкой их стимул-чувствительными мостиками. Таким методом можно получать наноносители с разнообразной структурой, высвобождающие лекарства под действием факторов, чувствительных к специфичному окружению.

В работе представлен наноноситель на основе метилурацилвиологен кавиданда. Урацилы являются биологически активными веществами, которые обладают противовирусным и бактерицидным действием. Они также взаимодействуют с раковыми клетками, что может быть использовано в адресной доставке в пораженные клетки. Полимеризацией метилурацилвиологен кавитанда с диаллилдисульфидом получены редокс-управляемые наноносители, свойства которых будут представлены в докладе.

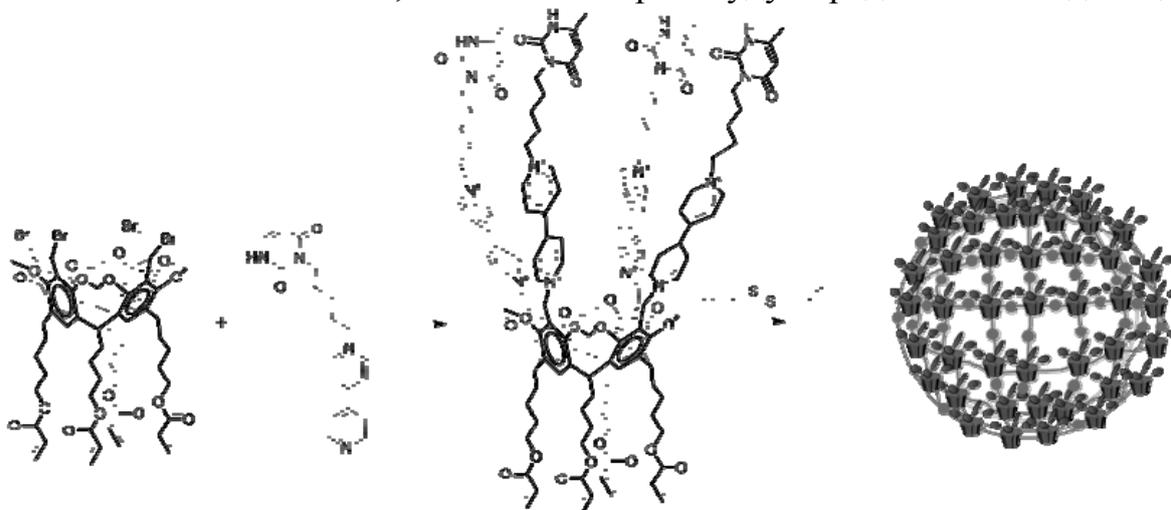


Рисунок 1. Схема синтеза полимерного наноносителя на основе метилурацилвиологен кавитанда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-03-00429).

Исследование стереоселективности фотоиндуцированного взаимодействия нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена с изомерами триптофана

Маслова А.В., Селютина О.Ю., Поляков Н.Э.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Кетопрофен (КП) - нестероидный противовоспалительный препарат с обезболивающим и жаропонижающим действием, ингибирующий ферменты циклооксигеназы-1 и -2 (ЦОГ). Хотя противовоспалительная роль двух энантиомеров КП не полностью охарактеризована, известно, что R-КП является в 100-1000 раз более слабым ингибитором ЦОГ, чем S-энантиомер *in vitro*. В качестве модели взаимодействия КП с активными центрами клеточных рецепторов и ферментов было изучено фотоиндуцированное взаимодействие КП со стереоизомерами аминокислоты триптофана (Trp). Особый интерес представляет изучение стереоселективности этих процессов в модельных липидных мембранах (бицеллах). Методы ЯМР и ХПЯ (химическая поляризация ядер) выявили различия во взаимодействии КП с изомерами Trp в буферном растворе и в мембранной системе. Метод ROESY выявил взаимодействие между протонами КП и L- и D-Trp в бицеллах. Кроме того, было обнаружено взаимодействие между протонами: Trp и липидов, а также КП и липидов, что указывает на включение молекул Trp и KP в бицеллы. Наблюдение эффектов ХПЯ при фотоиндуцированном взаимодействии КП с L- и D-Trp в бицеллах является доказательством радикального механизма данной реакции. Показано, что S-кетопрофен стереоселективно взаимодействует с изомерами триптофана в гетерогенной среде: в дезоксигенированной системе с L-Trp интегральная интенсивность пика CH_2 -групп липидов снизилась на 28%, а в системе с D-триптофаном - на 15%. Кроме того, было установлено, что насыщение образца кислородом приводит к увеличению интенсивности ХПЯ и ускорению окисления липидов. Таким образом, фотоиндуцированное образование кетильного радикала КП может быть причиной фототоксичности КП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-0004-П).

Константы устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) со фталат-ионом и 4, 4'-бипиридином в неводных растворителях по данным электронной спектроскопии поглощения.

*Мерещенко А.С.¹, Жеребцова М.М.¹, Подрядова К.А.¹, Богачев Н.А.¹,
Скрипкин М.Ю.¹*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Методом электронной спектроскопии поглощения определены константы образования и электронные спектры поглощения фталатных комплексов меди(II) в этаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле. Наблюдается симбатность изменений констант устойчивости фталатных комплексов меди(II) и донорных чисел (DN) растворителей, что позволяет рассматривать катиона как основной процесс, конкурирующей с ацидокомплексобразованием в рассмотренных системах.

Аналогичным методом определены константы образования и электронные спектры поглощения комплексов меди(II) и кобальта(II) с 4,4'-бипиридином в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде и этаноле. Выявлено, что константы образования комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином ниже, чем аналогичных комплексов меди(II). Наблюдается симбатность изменений констант устойчивости и донорных чисел (DN) растворителей комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином.

Благодарности:

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проект № 20-33-70025 «Стабильность».

Исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Шеффера на основе симметричного мезо-арил-замещенного порфирина

Миронюк В.Н.¹, Аль Алвани А.Ж.К.¹, Беглецова Н.Н.¹, Гавриков М.В.¹,
Колесникова А.С.^{1,3}, Пожаров М.В.², Глуховской Е.Г.¹

1. Учебно-исследовательский институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, Саратов.
2. Химический институт Саратовского государственного университета, Саратов.
3. Лаборатория теоретической физики им. А.А. Боголюбова, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна.

Монослои (МС) производных порфирина (ПП) являются перспективным материалом для создания устройств молекулярной электроники. В связи с этим важной технологической проблемой является контроль за получением упорядоченных МС. Ленгмюровская технология в частности метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) хорошо подходит для этой задачи.

В работе исследовалось влияния условий формирования МС Ленгмюра и рельефа пленок ЛШ на основе симметричного мезо-арил-замещенного порфирина [1].

Монослои ПП были сформированы с использованием KSV NIMA LB trough KN2002 [2]. При анализе изотерм сжатия видно, что количество объема раствора (50, 100, 150 мкл), нанесенного на поверхность субфазы, слабо влияло на формирование МС. По изотермам были рассчитаны механические параметры для давлений, при которых МС переносился на твердые подложки. Удельная площадь на молекулу непосредственно после растекания раствора ПП составляла около 5,3; 3,9; 2,6 нм² для вносимых объемов – 50, 100, 150 мкл, соответственно.

Перенос МС осуществлялся на твердую подложку кремния *n*-типа методом ЛШ. Рельеф поверхности образцов исследовали с помощью Solver NANO (AFM NT-MDT) в полуконтактном режиме. Анализ АСМ-изображений показал, что чем меньше поверхностное давление переноса, тем меньше латеральные размеры элементов рельефа и меньше шероховатость пленки ПП. Минимальная шероховатость ($R_a = 2,3$ нм) наблюдается у пленки, перенесенной при давлении 8 мН/м, что косвенно свидетельствует о меньшей агрегацией молекул в МС.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

1. Begletsova N N, Mironyuk V N, Ezhov A V, Smirnova A I, Usol'tseva N V and Glukhovskoy E G 2020 *J. Phys. Conf. Ser.* **1697** 012118.
2. Al-Alwani A J, Kosolapova K I, Chumakov A S, Lukyanova V O, Gorbachev I A, Kazak A V, Smirnova A I, Shtykov S N, Usol'tseva N V and Glukhovskoy E G 2018 *BioNanoScience* **8** 1081–6.

Магнитные пинцеты на основе FeCoB-DyPr микропроводов для детектирования и микроманипулирования магнитных частиц и магнитомеченных клеток

Нагайникова А.А.¹, Коплак О.В.²

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Задача анализа отдельных клеток и их адресного перемещения, изучения поведения здоровых и зараженных клеток может быть решена с помощью магнитных пинцетов - микромагнитов, способных притягивать/перемещать за счет большого градиента магнитного поля достаточно «большие» объекты. Магнитное управление положением магнитомеченных частиц позволяет избежать интенсивного облучения и механического воздействия, что необходимо для сепарации хрупких, редких клеток.

Микропровода DyPrFeCoB обладают высокой намагниченностью насыщения, M_s , что увеличивает силу, действующую на микрочастицу при этом, демонстрируют низкую коэрцитивную силу, H_c , что позволяет осуществлять процесс прикрепления/отсоединения микрообъектов в малых магнитных полях (рис. 1 а-с). Это позволяет проводить аккуратные манипуляции как с ядрами, так и самими клетками HeLa (рис. 1 d-e).

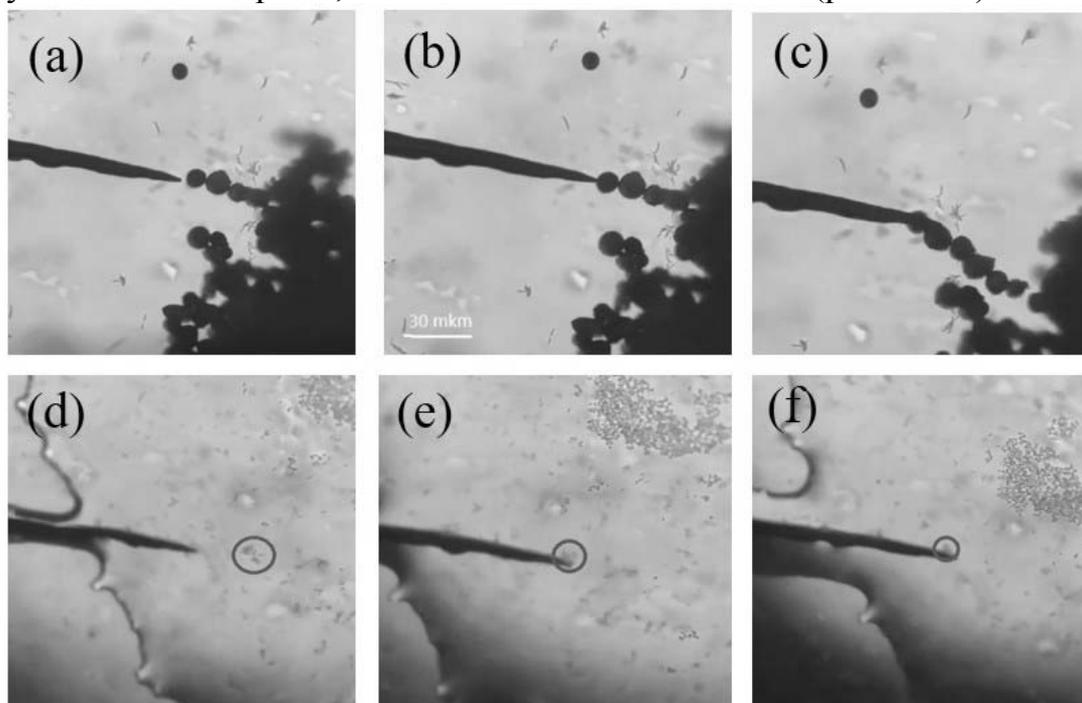


Рис.1. Захват и перемещение ферромагнитных частиц (а-с) и ядер клеток HeLa (d-f) с помощью магнитного пинцета FeCoB-DyPr

В работе прослежена динамика изменения топологии поверхности клеток HeLa во времени от «живой до мертвой», проведены эксперименты *in vivo* на мышях с введенными магнитными наночастицами.

Работа выполнена в рамках тематической карты ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

Получение мезопористых полимерных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Назаров А.И., Копнов А.Ю., Долгова А.А., Волынский А.Л., Аржакова О.В.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Получение пористых органических полимерных материалов с контролируемым уровнем пористости и хорошими механическими и сорбционными характеристиками представляет собой важную задачу как с научной, так и с практической точки зрения для использования их в качестве дышащих и гидроизоляционных материалов, газо/воздухо- и паропроницаемых материалов и пр. Особое внимание в этой связи привлекает получение пористых материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), поскольку данный полимер обладает комплексом уникальных инженерных и биомедицинских свойств и широко используется в различных областях науки и техники

Установлено, что деформирование пленок частично кристаллического СВМПЭ со степенью кристалличности ~50% в присутствии физически активных жидких сред протекает по механизму межкристаллитного крейзинга с формированием пористости за счет раздвижения кристаллических ламелей и протекания процессов кавитации и фибриллизации в межкристаллитной аморфной фазе полимера. Показано, что процесс деформирования пленок СВМПЭ в физически активных жидких средах (ФАЖС) сопровождается развитием в образце значительной пористости, величина которой в зависимости от степени вытяжки достигает ~40%, и формированием пор с размером до 8 нм.

Изучено влияние природы ФАЖС на процесс деформирования СВМПЭ по механизму межкристаллитного крейзинга на примере алифатических спиртов и углеводов. Показано, что наиболее эффективными ФАЖС для реализации крейзинга СВМПЭ являются алифатические углеводороды со значениями параметра Гильдебранда, близкими к параметру растворимости полимера. Установлено, что эмульсии типа масло-в-воде с высоким содержанием воды (более 90%) по своей эффективности действия на полимер в качестве промотирующих крейзинг сред полностью аналогичны чистым алифатическим углеводородам и могут быть использованы в качестве безопасной и экономичной альтернативы органическим растворителям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00541_а.

Полимерные структуры при совместном осаждении молекул и ионов фуллерена C₆₀

Нечаев Г. В.¹, Пуха В. Е.¹, Кабачков Е. Н.¹, Ходос И. И.²

1. ИПХФ РАН, Черногловка
2. ИПТМ РАН, Черногловка

При совместном осаждении ускоренных ионов и молекул C₆₀ зафиксировано образование твердого ($H > 20$ ГПа) полимера, обладающего уникальными свойствами (динамическая твердость и самозалечивание повреждений) [1]. Согласно расчетам [2], возможны два механизма возникновения ковалентных связей между молекулами фуллерена: ударное воздействие иона C₆₀ (аналог полимеризации высоким давлением и температурой) и полимеризация за счет интеркалирования в фуллереновую структуру активных атомов C, возникающих при ударе ускоренного иона. В докладе приводятся данные по формированию структуры пленок, а также двухслойных покрытий при их росте из молекулярного пучка в условиях облучения ускоренными ионами C₆₀. Соотношение ионов и молекул 1:8, 1:15, 1:21 и 1:46 выбиралось в диапазоне, где по данным [1] проявляется эффект «самозалечивания». Структура покрытий исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и комбинационного рассеяния.

Показано, что эффект «самозалечивания» не связан с кристаллической структурой пленки (при соотношении ионов и молекул 1:21 и 1:46 формируется ГЦК структура, а при 1:8 и 1:15 пленки аморфны) и определяется природой связей между молекулами. Обнаружено, что пленки с кристаллической структурой имеют увеличенные межплоскостные расстояния. Это позволяет предположить, что полимеризация фуллерена происходит за счет присоединения свободного атома углерода между молекулами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и НИФ в рамках научного проекта № 19-58-51016.

1. Penkov, V.E. Pukha, A.Y. Devizenko, H.J. Kim, D.E Kim //Nano letters. 2014, 14, 2536.
2. В. Czerwinski, A. Delcorte //The J. of Phys. Chem. C. 2013, 17, 3595.O.V.

Особенности формирования магниточувствительной скорости триплет-триплетной аннигиляции латерально-подвижных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы

Неясов П.П., Кучеренко М.Г.

Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбургский
государственный университет, Оренбург

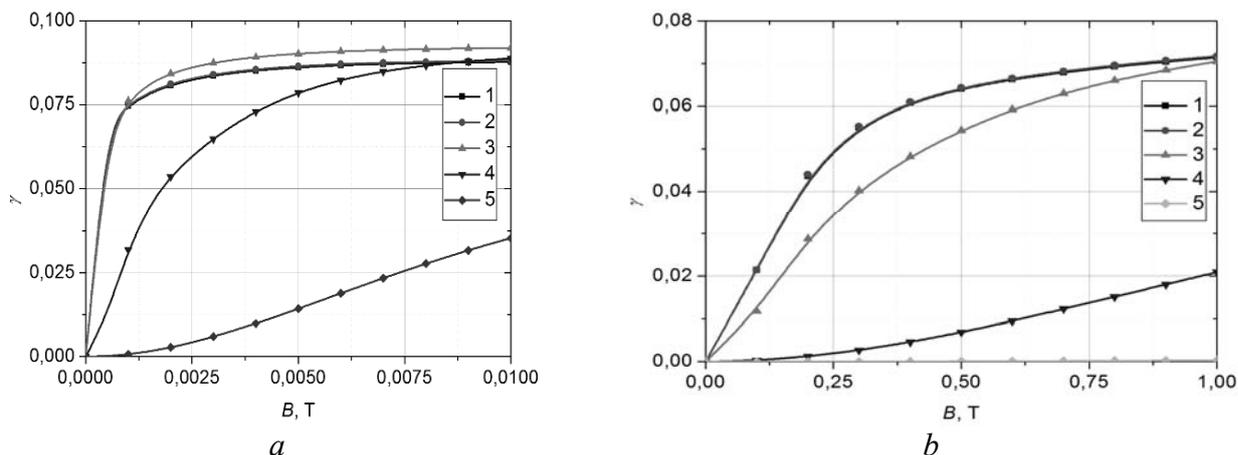


Рис. 1. Влияние обменной частоты ω_{exc} на эффект магнитного поля $\gamma(B)$ в реакции ТТА (ω_{exc} : 10^5 (1), 10^6 (2), 10^7 (3), 10^8 (4), 10^9 (5) c^{-1}). (а) – неоднородное магнитное поле, (б) – однородное магнитное поле.

Ввиду отсутствия работ посвященных изучению влияния неоднородных магнитных полей на процесс ТТА, были сделаны попытки построить теоретическую модель, учитывающую такое влияние [1]. Выход реакции спин-селективной аннигиляции в таком случае будет определяться одновременно двумя факторами – спиновым и пространственным [2].

В данной работе получены результаты зависимости относительного изменения скорости ТТА $\gamma(B)$ (магнитного эффекта) с учетом влияния неоднородности магнитного поля (рис. 1).

Спин-гамильтонианом Т-Т-пары $\hat{H}(r_1, r_2)$ учтена неоднородность магнитного поля посредством слагаемого $[g\Delta B + \Delta g(B + \Delta B)]\mu_B \hat{S}_{2Z}$, где $g_1 = g$, $g_2 = g + \Delta g$ - g-факторы молекул (1) и (2) соответственно; $B_1 = B$, $B_2 = B + \Delta B$ - индукции локальных магнитных полей создаваемых в точках размещения r_1 , r_2 молекул (1) и (2) соответственно, μ_B - магнетон Бора, \hat{S}_{2Z} - оператор проекции спина молекулы (2). Величина неоднородности магнитного поля ΔB , формирует специфический механизм (ΔB -механизм) взаимодействия Т-молекул с магнитным полем.

Увеличение обменной частоты до 10^9 Hz в случае неоднородного поля приводит к незначительному уменьшению вероятности заселения парного синглетного состояния $\langle 00 | \rho(r, t) | 00 \rangle$ (около 2,5 %), тогда как для

однородного поля - $\langle 00 | \rho(r, t) | 00 \rangle \rightarrow 0$, что является следствием эффективно действующего ΔB -механизма.

Показано, что именно ΔB -механизм может эффективно влиять на динамику населенности синглетного состояния молекулярной Т-Т-пары и приводить к усилению магнитного отклика реакции ТТА как разноразных, так и односорных молекул. Другими словами, в неоднородных магнитных полях ΔB -механизм вносит доминирующий вклад в формирование магнитного отклика скорости реакции.

Список литературы:

1. Кучеренко М.Г., Неясов П.П. // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. - №1. – Т.20. – с. 33-48.
2. Кучеренко М.Г., Алимбеков И.Р., Неясов П.П. // Всеросс. научно-метод. конфер. Универ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры. Оренбург: ОГУ. - 2019. - с. 2896-2902.

Высокоэффективные нанокompозитные цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины

Обухова Т.К., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.
ИНХС РАН, Москва

Сегодня наиболее перспективной является схема получения низших олефинов из синтез-газа через оксигенаты (метанол и диметиловый эфир). При этом конверсия диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины привлекает все большее внимание исследователей, так как данному процессу соответствуют более благоприятные термодинамические характеристики. Эффективными катализаторами конверсии ДМЭ в низшие олефины являются цеолитные катализаторы типа ZSM-5, модифицированные различными металлами. Каталитические системы на основе биметаллических композиций (в качестве второго компонента может выступать любой из благородных металлов) отличаются более высокой эффективностью. Однако двойное модифицирование цеолитов часто приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового составов, особенно это заметно для благородных металлов. Поэтому получение тонкодисперсного распределения активного компонента на поверхности катализатора является актуальной задачей и сильно зависит от способа приготовления, в частности условий предобработки и природы предшественника активного компонента. В последнее время для этой цели используют полимерные матрицы в качестве подложки и стабилизатора активных компонентов и обработки в условиях воздействия на систему высоких энергий: ультразвуковая обработка (УЗО), радиационно-химическая обработка (РХО), сверхвысокочастотная активация (СВЧ), что связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов и возбужденных частиц.

В настоящей работе для декорирования катализаторов конверсии ДМЭ в низшие олефины (La/ZSM-5, Zr/ZSM-5, Mg/ZSM-5) родием были разработаны оригинальные подходы получения нанокompозитов с использованием хитозана в качестве среды для диспергирования Rh с последующей их радиационно-химической обработкой для стабилизации наночастиц Rh с высокой степенью дисперсности. Установлены корреляции между морфологией исходных нанокompозитов Rh-хитозан и готовых цеолитных катализаторов, параметрами их пористой структуры и их каталитическими свойствами в конверсии ДМЭ в низшие олефины. Показано, что увеличение дозы облучения композита электронами способствует получению наночастиц Rh меньших размеров с тонкодисперсным распределением по поверхности цеолитного катализатора, что приводит к росту стабильности его работы в конверсии диметилового эфира в низшие олефины.

Синтез и свойства наночастиц никеля, полученных электрическим взрывом проволоки

Озерин С.А.¹, Харитонов В.А.¹, Замота П.Ф.¹, Куркин Т.С.², Гришин М.В.¹

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

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

В настоящее время наночастицы различного типа и наноструктурированные покрытия на их основе активно применяются в катализе, медицине, электронике, машиностроении и других областях человеческой деятельности. Все большее распространение получают катализаторы, представляющие собой стандартные носители, на которые наносятся наноструктурированные покрытия, или же хорошо известные катализаторы, модифицированные незначительными добавками наноструктурированной фазы, в роли которой выступают, как правило, наночастицы металлов. Чтобы предсказать какие свойства будет иметь катализатор, необходимо исследовать физико-химические характеристики отдельных наночастиц, входящих в его состав.

В данной работе основным объектом исследования были наночастицы никеля, нанесенные на поверхность проводящих и полупроводниковых подложек. Выбор никеля обусловлен тем, что этот металл проявляет каталитическую активность и в форме наночастиц. Основным методом исследования наночастиц никеля была выбрана атомно-силовая микроскопия.

Для синтеза наночастиц никеля был использован метод электрического взрыва проволоки. Импульс тока высокой плотности, получаемый при разряде батареи конденсаторов, проходил через проволоку, при этом наблюдали взрывное разрушение металла, сопровождаемое его диспергированием и быстрым расширением смеси кипящих капель металла и пара в окружающую среду с высокой скоростью. Это обеспечивает быстрое снижение концентрации пара и сконденсировавшихся частиц, а также их быстрое охлаждение. То есть, обеспечиваются условия для получения частиц малого размера. Этот метод экологически чист и имеет достаточно высокие производительность и эффективность потребляемой энергии.

Исследования синтезированных образцов методом атомно-силовой микроскопии показали наличие наночастиц никеля с характерным размером от десятков мкм до нескольких нм в зависимости от условий взрыва. Эти результаты хорошо согласуются с данными динамического светорассеяния.

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

Окисление этана в диапазоне температур 773-1023К

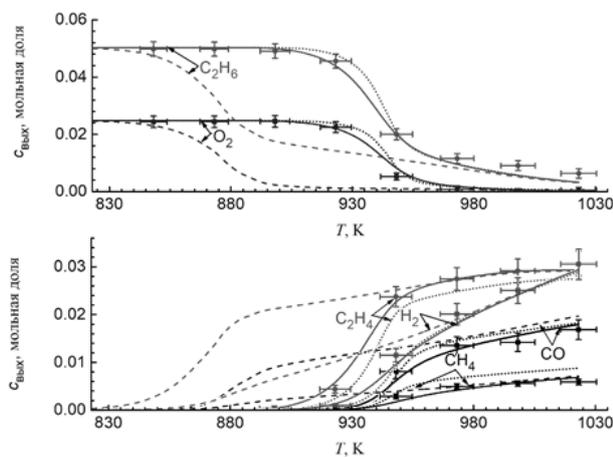
Паланкочева А.С.^{1,2}, Брюков М.Г.¹

1. ФГБУН ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

По мере сокращения ресурсов нефти разработка эффективных процессов газопереработки становится важнейшей научно-технической задачей. На данный момент в литературе описаны несколько способов переработки природного газа. Одним из наиболее перспективных процессов является селективный окислительный крекинг. Получить достаточно полное представление о кинетике этих процессов на основе только экспериментальных данных невозможно. Необходим детальный кинетический анализ данных процессов.

Механизмы [1] и [2] предназначены для моделирования сложной кинетики газофазного окисления углеводородов. Однако учёт кинетики только газофазных реакций предсказывает существенно более низкую температуру начала парциального окисления этана по сравнению с тем, что наблюдается экспериментально (рисунок). На рисунке: символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штрихованные линии – результаты численного моделирования с учётом реакций на поверхности реактора и без их учёта соответственно. Состав смеси на входе в реактор $C_2H_6 / O_2 / N_2 = 0.0503 / 0.0248 / 0.9249$.



Для того, чтобы понять причину расхождений был проведен обширный анализ кинетики данного процесса, который показал необходимость учитывать реакции, который проходят на поверхности реактора для частиц: HO_2 , H_2O_2 и CO .

Как видно из рисунка, моделирование не только качественно, но количественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Таким образом, учет гетерогенных процессов на поверхности проточного реактора лабораторного масштаба позволяет согласовать экспериментальные и расчетные результаты.

1. NUIGMech1.1//National University of Ireland Galway. 2020.

2. C_1 - C_{16} HT+LT+ NO_x mechanism.// The CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano. 2020.

Влияние способа промотирования глюкозой Co/MgAl₂O₄ катализатора процесса гидрирования СО на структурно-химические характеристики.

Панкина Г.В., Чернавский П.А.

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

Традиционно Со-содержащие катализаторы, нанесенные на пористые инертные носители, востребованы в СФТ [1]. В настоящей работе носителем Со-содержащих катализаторов, промотированных глюкозой, послужила стехиометрическая алюмо-магниева шпинель MgAl₂O₄ (S) фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (S) с Суд.= 23 м²/г [2].

Носитель пропитывали водным раствором Со(NO₃)₃*6H₂O из расчета 15 масс.% Со. Катализаторы Со/носитель промотировали водным раствором глюкозы C₆H₁₂O₆H₂O, содержание которой рассчитывали из условия формирования в катализаторе N - монослоев глюкозы (где N – 0, 1, 5 и 10 монослоев). Готовили 2 серии КТ, различающихся способом промотирования глюкозой: 1 – промотировали носитель и 2 – промотировали прекурсор. Для 1-ой серии шпинель MgAl₂O₄ пропитывали раствором глюкозы заданной концентрации с последующей сушкой и кальцинированием в заданных режимах. Затем носители пропитывали раствором Со(NO₃)₃*6H₂O с последующими процедурами сушки и прокаливания в аналогичных условиях. Для 2-ой серии носитель MgAl₂O₄ пропитывали смесью водных растворов Со(NO₃)₃*6H₂O и C₆H₁₂O₆H₂O заданной концентрации, сушили и прокаливали в заданном режиме. Катализаторы обозначали как Со/1GL&S, Со/5GL&S, Со/10GL&S и Со&1GL/S, Со&5GL/S, Со&10GL/S, соответственно.

Анализ методом низкотемпературной адсорбции азота показал, что для 1-ой серии КТ промотирование глюкозой приводит к росту удельной поверхности на порядок (с 14.3 до 104.0 м²/г), поверхности микропор – с 8.9 до 66.5 м²/г и существенному уменьшению среднего размера частицы в 2 с лишним раза при формировании на носителе от 0 до 10 монослоев глюкозы. Для 2-ой серии КТ, указанные параметры изменяются незначительно. Магнитным методом показано, что увеличение содержания глюкозы уменьшает H_c и повышает начальную скорость восстановления Со в H₂ для 1-ой серии КТ.

Литература

1. Z.Y. Qi, L.N. Chen, S.C. Zhang, J. Su, G.A. Somorjai. // Appl. Catal. A Gen. 2020.V. 602. с. 117701.
2. Г.В. Панкина, А.Н. Харланов, В.В. Лунин. //ЖФХ. 2020. Т. 94. №10.с. 1296-1303.

Моделирование атомной и электронной структуры оксида гафния, легированного лантаном

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

Известно, что легированные тонкие плёнки оксида гафния обладают сегнетоэлектрическими свойствами. На основе таких плёнок в настоящее время интенсивно разрабатывается сегнетоэлектрическая (ферроэлектрическая) память (FRAM). Установлено, что легирование HfO_2 лантаном ($\text{HfO}_2:\text{La}$) существенно улучшает характеристики такой FRAM. Для оптимизации FRAM элементов необходимо пониманием механизмов влияния лантана на атомную и электронную структуру HfO_2 . Существующие в настоящее время теоретические исследования $\text{HfO}_2:\text{La}$ базируются на моделировании произвольно взятой структуры $\text{HfO}_2:\text{La}$, без уделения должного внимания поиску оптимальной структуры.

Настоящее исследование посвящено теоретическому нахождению оптимальной, и, как следствие, наиболее вероятной структуры $\text{HfO}_2:\text{La}$, и изучению её электронных свойств. Проводится квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности в программном пакете Quantum ESPRESSO различных кристаллических фаз HfO_2 , в которых атомы Hf замещаются на La и создаются необходимые для зарядовой компенсации вакансии кислорода. Для каждой фазы рассчитаются все возможные конфигурации дефекта в 48 и 96-атомных суперячейках и определяются конфигурации с минимальной полной энергией системы. Полученные таким образом структуры отличны от моделируемых ранее: вакансия кислорода находится вблизи лишь одного атома лантана из двух. Особенностью найденной структуры является свободная от дефектных уровней запрещенная зона: лантан формирует состояния практически совпадающие с положением дна зоны проводимости.

Рассчитана диаграмма фазовых переходов между различными кристаллическими модификациями $\text{HfO}_2:\text{La}$ с различной концентрацией La. Установлено, что увеличение концентрации La приводит к тому, что полная энергия сегнетоэлектрической орторомбической Pca_21 -фазы HfO_2 становится ближе к таковой для стабильной моноклинной фазы. При этом уменьшается и величина внешнего давления, при котором Pca_21 -фазы HfO_2 становится более выгодной. Тем не менее, Pca_21 -фазы HfO_2 остаётся термодинамически невыгодной при любых давлениях и концентрациях La в виде объёмного кристалла ввиду стабилизации неполярной орторомбической фазы HfO_2 .

Работа поддержана РФФИ (грант № 20-57-12003).

Плавокость золы при высокотемпературной переработке отходов растениеводства

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

ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

Одной из проблем сельского хозяйства является эффективная утилизация и переработка образующихся отходов. В России ежегодно образуется не менее 160 млн т. отходов растениеводства (солома злаковых культур, лузга семян подсолнечника, зерноотходы, шелуха риса, гречихи, проса, отходы сахарного тростника, костра льна и др.), из которых порядка 80 млн т. могут быть использованы в качестве топлива.

Цель работы – изучение плавокости золы отходов растениеводства и поведения минеральных компонентов золы в условиях высокотемпературной газификации.

В составе золы отходов растениеводства преобладают KCl , SiO_2 , CaO , а также продукты реакции (сплавления) этих соединений: различные силикаты калия и кальция. Наличие сульфатов и хлоридов щелочных металлов в золе приводит к серьезным эксплуатационным проблемам: шлакованию золы в реакторе-газификаторе и коррозии внутренних поверхностей теплообменников.

Термодинамические расчеты показали, что в золе рисовой шелухи преобладает SiO_2 , в золе пшеничной соломы – $K_2Si_2O_5$ и $Ca_3Si_2O_7$, в золе лузги семян подсолнечника – соединения калия (K_2SiO_3 , KCl , K_2SO_4). Методом характерных температур определены температуры плавления золы: температуры деформации золы для рисовой шелухи ($>1400^\circ C$), для пшеничной соломы ($810^\circ C$), для лузги семян подсолнечника ($1230^\circ C$). Основно-кислотное соотношение показывает, что зола лузги подсолнечника будет сильно склонна к шлакованию ($R_{B/A} > 2$), зола пшеничной соломы будет характеризоваться средней степенью шлакуемости ($0.6 < R_{B/A} < 2$), а зола рисовой шелухи шлаковаться не будет ($R_{B/A} < 0.6$). Золы пшеничной соломы и рисовой шелухи характеризуются высокой вязкостью шлака ($S_R > 72$) и, следовательно, низкой склонностью к шлакованию в отличие от золы лузги подсолнечника, которая будет шлаковаться значительно ($S_R < 65$). Зола рисовой шелухи относится к золе с низкой степенью обрастания ($F_U < 0.6$), а зола пшеничной соломы и лузги подсолнечника к золе с чрезвычайно высокой степенью обрастания ($F_U > 40$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гос. задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3).

Термодинамическая оценка режимов парциального окисления метана с получением синтез-газа

Подлесный Д.Н., Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Седов И.В.
ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

Наиболее привлекательным методом получения синтез-газа из метана является его некаталитическое парциальное окисление.

Цель работы – термодинамическая оценка оптимальных условий получения синтез-газа при некаталитической конверсии метана при атмосферном давлении.

Для определения условий получения горючего газа с максимальным содержанием H_2 и CO проведен термодинамический анализ конверсии метана с помощью программы расчета высокотемпературных термодинамических равновесий TERRA, с варьированием состава и энтальпии смеси. Рассматривали результаты расчета с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К.

При парциальном окислении метана с воздухом максимальное содержание H_2 и CO в газообразных продуктах может составить 28.2 и 13.2 об.%, соответственно, при значении $\varphi=2.6$. В этом случае из одного моля метана максимальный выход H_2 и CO составляют 1.65 и 0.77 моль, соответственно.

Добавление пара приводит к снижению температуры и объемного содержания CO в продуктах для фиксированного значения стехиометрического коэффициента. С увеличением содержания пара в исходной смеси концентрация H_2 повышается, достигая максимального значения, после чего начинает снижаться. С повышением концентрации кислорода в исходной смеси с 21 до 41 об.% происходит практически линейный рост концентрации H_2 с 28.2 об.% до 38.8 об.% и монооксида углерода с 13.2 до 21.2 об.% при $\varphi=2.6$. Температура горения при этом увеличивается на 280 К.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси, которые при конверсии с воздухом показывают низкие температуры. Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения, концентрации и выходу монооксида углерода в продуктах. Термодинамический расчет равновесных параметров парциального окисления природного газа позволяет получить оценку «сверху» по составу продуктов и температуре процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гос. задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3).

Новые двумерные фазы халькогенидов молибдена и ванадия

Попов З.И., Суханова Е.В., Чепкасов И.В., Квашинин А.Г.
ИБХФ РАН, Москва

В работе представлены результаты поиска новых двумерных фаз халькогенидов переходных металлов состава Mo-S, Mo-Te, V-S, V-Se при помощи программы USPEX [1,2]. Расчет энергии образования и электронных свойств производился в рамках теории функционала электронной плотности в программе VASP [3,4]. В системе Mo-S были обнаружены фазы Mo₃S₄, Mo₅S₂, Mo₃S₂ дисперсия фононов которых показала отсутствие мнимых мод колебаний, что указывает на их динамическую стабильность. В системе Mo-Te были обнаружены новые фазы со стехиометрией MoTe и Mo₃Te₂. В структурах с ванадием была обнаружена двумерная фаза со стехиометрией V₃S₄, обладающая объемным аналогом, наблюдаемым в эксперименте [5]. Исследование электронных свойств найденных структур показало, что все структуры с молибденом обладают металлическими характеристиками, а структура V₃S₄ магнитный полуметалл.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-05009

- [1] Oganov, A. R.; Glass, C. W. , J. Chem. Phys., 124, 244704 (2006).
- [2] Lyakhov, A. O.; Oganov, A. R.; Stokes, H. T.; Zhu, Q., Comput. Phys. Commun, 184,1172 (2013).
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11 169 (1996).
- [4] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [5] Kawada, I., Nakano-Onoda, M., Ishii, M., Saeki, M., & Nakahira, M., Journal of Solid State Chemistry, 15(3), 246 (1975).

Производные холина как катализаторы радикального распада гидропероксидов

Потапова Н.В, Касакина О.Т.

Федеральный исследовательский центр химической физики им.
Н.Н.Семенова РАН, Москва

Производные холина, включающие четвертичный аммониевый катион (R_4N^+), играют важную роль в живых организмах, животных и растениях. Эти соединения можно разделить на несколько групп: содержащие четвертичный аммониевый катион (холин, ацетилхолин и L-карнитин), и цвиттерионы, в которых R_4N^+ связан цвиттерионной связью с фосфатной группой (глиатилин, цитиколин и фосфатидилхолин).

Ранее было установлено, что ацетилхолин при диспергировании в углеводородной среде вместе с гидропероксидами (ROOH) образует микроагрегаты ACh-ROOH и ускоряет разложение ROOH с образованием радикалов. Объектом нашего исследования являлось изучение каталитического действия производных холина в смешанных агрегатах.

Каталитическое действие водорастворимых ACh, Ch и LCr на радикальное разложение ROOH проявляется в гидрофобной среде - в органических растворителях или в адсорбированном состоянии. Было обнаружено, что L-карнитин и холин, как и ацетилхолин, образуют смешанные агрегаты с ROOH, в которых они ускоряют разложение гидропероксида на радикалы.

Глиатилин, цитиколин и фосфатидилхолин, являющиеся цвиттерионными соединениями, не влияют на разложение ROOH. В молекуле нейтрального фосфатидилхолина (PC) катион холина связан цвиттерионной связью с фосфат-ионом, но при взаимодействии с солями Ca^{2+} или Mg^{2+} холиновый фрагмент может высвободиться, превращая PC в четвертичное аммониевое соединение. Эта система PC-ROOH, как и ACh, способна катализировать радикальное разложение гидропероксидов и инициировать радикально-цепные процессы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований грант № 20-03-00753.

Временная динамика теплового движения цепочки нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в Al матрице

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.²

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

2. Center for Quantum Devices, NBI, Copenhagen, Denmark

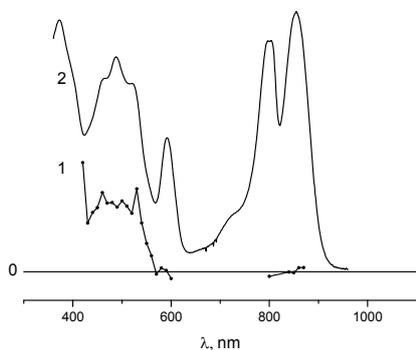
С помощью ПЭМ проведены *in-situ* исследования динамики теплового движения цепочки 12 нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в сплаве Al с 0.5 ат. % Pb в интервале температур 442°C – 497°C. Изучалась продольная составляющая их тепловых осцилляций, являющихся проявлением теплового движения включений [1, 2]. Ранее нами было показано, что взаимодействие включений на закрепленной дислокации приводит к их коллективным пространственно коррелированным тепловым осцилляциям [3]. В данной работе представлены свидетельства присутствия в тепловых осцилляциях этих включений временных корреляций, а также наличия слабых временных корреляций тепловых осцилляций во всех парах включений. Анализ частотных спектров временных зависимостей их тепловых осцилляций показал присутствие общей колебательной моды и высокую степень синхронизации осцилляций включений. Также показано, что источник внешнего шума подавляет синхронизацию и приводит к переходу к асинхронному режиму осцилляций при достаточно высокой частоте. Показано, что повышение температуры приводит к сужению частотного диапазона синхронного режима осцилляций. Для изучавшейся области построена фазовая диаграмма, показывающая зависимость частоты, при которой происходит смена режима осцилляции включений, от температуры.

1. Prokofjev, S., Zhilin, V., Johnson, E., et al. In-situ TEM investigation of diffusion of nano-scale liquid Pb inclusions on dislocations and in bulk aluminium. Def. Diff. Forum, 237-240, 1072 (2005).
2. E. Johnson, S. Prokofjev, V. Zhilin, U. Dahmen. Diffusional behaviour of nanoscale lead inclusions in crystalline aluminum. Z. Metallk. 96, 1171 (2005).
3. Прокофьев С.И., Йонсон Э., Дамен У., Тепловое поведение цепочки нановключений жидкого Pb, связанных одной дислокацией в Al матрице, XXIX Симпозиум «Современная химическая физика», 17-28 сентября 2017 г., Туапсе, 229.

Фотодеструкция бактериохлорофилла бактериальных светособирающих комплексов, инициируемая каротиноидами

Проскуряков И.И., Махнева З.К., Кленина И.Б., Москаленко А.А.
ИФПБ РАН, Пущино

В фотосинтезирующих организмах пигмент-белковые светособирающие комплексы (ССК) служат для поглощения квантов света и передачи электронного возбуждения на фотохимические реакционные центры. В состав ССК входят основные пигменты - бактериохлорофиллы (БХл) и вспомогательные пигменты, в частности, каротиноиды (Кар). Каротиноиды расширяют спектральный диапазон поглощаемого света, а также, согласно общепринятому мнению, защищают ССК от образования синглетного кислорода, способствуя тушению триплетных состояний бактериохлорофиллов. В этом отношении парадоксальным остается экспериментальное наблюдение фотодеструкции бактериохлорофиллов ССК пурпурных бактерий при возбуждении в полосу поглощения каротиноидов [1]. Нами проведено исследование спектра действия фотовыцветания поглощения БХл850 - одной из двух спектральных форм в ССК серной пурпурной бактерии *Allochromatium vinosum*. На рисунке представлены спектр действия (1) и спектр поглощения образца ССК, 1-Т (2). Фотовыцветание происходит при



возбуждении в полосу поглощения Кар (420 - 560 нм) и практически отсутствует при возбуждении БХл (570 - 600 нм, 800 - 870 нм). Схожие изменения спектра БХл850 возникают при действии на ССК синглетного кислорода. Основными каротиноидами данного ССК являются родопин, ликопин и ангидрородовибрин. Эти каротиноиды имеют 11 - 12 сопряженных двойных связей *n*. Известно, что генерация $^1\text{O}_2$ может вызываться $^3\text{Кар}$ с $n \leq 10$. Мы предполагаем, что наблюдаемый эффект связан с наличием в ССК минорных каротиноидов с короткой сопряженной системой. Их триплетные состояния могут возникать по механизму синглет-триплетного деления возбуждения.

[1] Махнева З.К., Ерохин Ю.Е., Москаленко А.А. Фотосенсибилизированное каротиноидами окисление димеров бактериохлорофилла светособирающих комплексов В800-850 в клетках *Allochromatium minutissimum* // ДАН, 2007, т. 416, с. 408

Влияние анодирования алюминиевых подложек на состав и морфологию наноразмерных образцов CdTe

*Ракитин В.В.¹, Бакланова У.Р.², Гапанович М.В.¹, Шилов Г.В.¹,
Корчагин Д.В.¹, Князев М.А.³*

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва
3. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Несмотря на всё многообразие научных работ по синтезу микрокристаллических образцов теллурида кадмия, сообщений о получении нанотрубок на его основе достаточно мало. Одним из способов получения таких нанотрубок является электрохимическое осаждение на Al-подложках, покрытых слоем оксида алюминия [1, 2]. Размер и морфология пор оксидной пленки может влиять на форму образованных в процессе электроосаждения нанотрубок CdTe.

В данной работе для получения слоя Al_2O_3/Al алюминиевые подложки анодировались в двухэлектродной электролитической ячейке с 0,3 М раствором щавелевой кислоты. Процесс проводился в течение 1, 16 и 24 часов, при напряжениях 18 В, 36 В и 40 В. В ходе исследования было показано, что при увеличении времени анодирования, увеличивалась интенсивность и четкость пиков Al_2O_3 в образцах. Однако пленки, которые анодировались 16 и 24 часа были частично или полностью разрушены и заметно истончены по сравнению с эталонной подложкой. Образцы, анодированные в течение 1 часа, имели однородную нитеобразную структуру по всей площади без видимых повреждений, трещин и микровключений.

Синтез CdTe производился на Al-подложки с оксидным слоем, полученным анодированием в течение 1 часа при 40 В. Осаждение нанотрубок проводилось в трёхэлектродной ячейке при 70 °С в течение 1 часа при напряжении $E = -598$ мВ из раствора, содержащего $CdSO_4 \cdot (8/3)H_2O$, TeO_2 и H_2SO_4 . Полученный слой неравномерный, наблюдается образование, как крупных структур размерами около 10 мкм с выраженной четкой сферической формой, так и более мелких, не имеющих четкой конфигурации частиц размером порядка 1-3 мкм. Комбинация методов РФА и СЭМ показала, что полученный слой состоит из фазы теллурида кадмия с избыточным содержанием элементарного теллура.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7.

1. S. Kapoor, H. Ahmad, C. M. Julien. J. Alloys Compd. Vol. 809 (2019).
2. H. Masuda, K. Fukuda. Science. Vol. 268 (1995).

Терморасширенный графит на основе тройных соинтеркалатов нитрата графита: сорбционные свойства и получение наночастиц

Осколкова О.Н.¹, Ракша Е.В.¹, Давыдова А.А.¹, Ересько А.Б.¹, Войташ А.А.¹,
Муратов А.В.¹, Гнатовская В.В.¹, Сухов П.В.¹, Берестнева Ю.В.²,
Савоськин М.В.¹

1. ГУ «ИНФОУ», Донецк
2. ФНЦ агроэкологии РАН, Волгоград

Получен ряд новых терморасширяющихся соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с карбоновыми кислотами (уксусной, муравьиной, лимонной) и их производными – нитрилами и сложными эфирами. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные соинтеркалаты представляют собой соединения соинтеркалирования II-й и IV-й стадий. Исследуемые ССНГ характеризуются лучшей по сравнению с нитратом графита стабильностью при хранении на воздухе и способностью к терморасширению (коэффициент термического расширения соинтеркалатов в условиях ударного режима нагрева при 900 °С составляет 250 – 390 см³/г).

Сорбционные свойства терморасширенного графита (ТРГ) на основе ряда ССНГ исследованы по отношению к ряду новых производных гетероконденсированных 1,2-дiazепинов и 1,10-фенантролину.

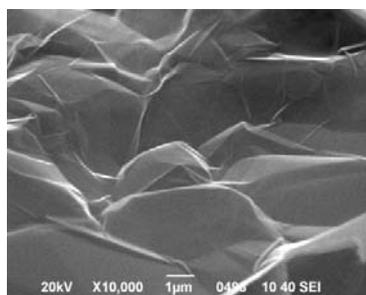


Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение образца ТРГ, полученного из тройного ССНГ с муравьиной и уксусной кислотами

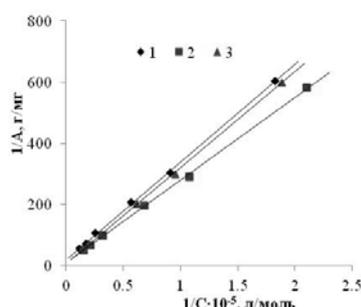


Рис. 2. Изотермы адсорбции 1,10-фенантролина из водно-спиртовых растворов образцами ТРГ

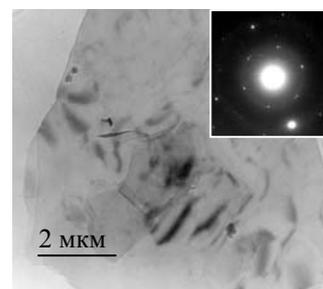


Рис. 3. Типичные ПЭМ-микрофотографии наночастиц, полученных расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле

Ячеистая структура ТРГ является предорганизованной для генерирования малослойных графенов. Дисперсии углеродных наночастиц получали путем расслоения ТРГ в *трет*-бутаноле или этаноле при содействии ультразвука. Морфологию образующихся наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что полученные дисперсии содержат малослойные графеновые частицы, планарные размеры которых варьируют от 0,5 мкм до нескольких десятков микрометров в зависимости от природы ССНГ, используемого в качестве предшественника ТРГ, и среды для расслоения ТРГ.

Изменение средних размеров наночастиц заданием скорости сушки

Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г.

Национальный университет Узбекистана, Ташкент

Функциональность наносистем представляет особый практический интерес, особенно в случаях, когда таковой не обладают ни прочие дисперсные состояния вещества, включая растворы, ни массивные тела.

Размер не является сам по себе определяющим для значения функциональности, которую придает определенная достаточно сложная структура наночастиц, образующаяся в процессе самоорганизации. Тем не менее, все обладающие функциональностью частицы имеют размеры в определенных пределах. Поэтому получение нано-систем с максимальной функциональностью может быть сведена к решению двух задач: вычислению граничных размеров, в пределах которых частицы обладают высокой активностью; и далее - подбору таких параметров синтеза, чтобы содержание наночастиц в пределах граничных размеров было максимальным. Подход к решению первой задачи предложен с помощью Модели Покраски шаров. Решение второй предлагается настоящей работе осуществить заданием скорости сушки при синтезе наноструктур «снизу вверх» осаждением из солевых растворов благородных металлов.

Закономерности сушки подробно изучены. Выделяются три периода сушки: 1. убыль влаги происходит медленно, температура во всех точках материала увеличивается, влагосодержание уменьшается. 2. Период постоянной скорости сушки. Влагосодержание материала уменьшается линейно, температура не изменяется и равна температуре мокрого термометра. 3. Температура поверхности повышается, возникает градиент, который уменьшается во времени и становится равным нулю при равновесном состоянии. Количественной характеристикой скорости сушки может служить продолжительность второго периода.

Эксперименты проводили на углеродных волокнах марки Карбопон-Актив (Светлогорск) нанесением из раствора хлорида палладия (1%), активность определяли по средней скорости окисления СО при 295К, в присутствии 21% молекулярного кислорода.

Результаты показали (рис. 1), что при быстрой сушке образуются более мелкие частицы с большим количеством дефектов, при медленной сушке должны образовываться частицы большего размера и более правильной структуры. Более высокой активностью обладают полимеры, полученные при оптимальных средних значениях скоростей сушки, в зависимости от природы полимерного волокна и параметров нанесения.

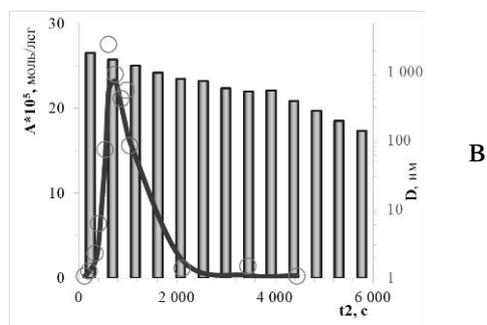


Рисунок 1. Влияние продолжительности второго периода сушки на средние размеры (правая шкала) и активность (левая шкала) образующихся палладийсодержащих наносистем.

Зарядово-транспортное моделирование в биомиметических олигомерах для создания нейроморфных органических материалов

Савинцева Л.А., Игнатов С.К.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Известно, что мозг живых организмов работает путём передачи информации между огромным количеством нейронов с помощью электрохимических импульсов. Возникает вопрос о возможности создания искусственного материала, в котором зарядовый транспорт между молекулами воспроизводит бы передачу сигнала в нейронной сети и, следовательно, воспроизводит бы поведение сети нейронов на молекулярном уровне. Такой материал, если его рассматривать как вычислительную систему (искусственную нейронную сеть, ИНС), позволил бы добиться высокой плотности вычислительных элементов, их трехмерной организации и высокой вычислительной эффективности.

Для функционирования в качестве ИНС молекулы материала должны обладать (i) высокой способностью к межмолекулярной передаче заряда; (ii) функцией «суммирования» сигнала от разных источников; (iii) возможностью адаптировать положения межмолекулярных контактов для реакции на наиболее важные сигналы. Целью настоящей работы является поиск материалов, способных к проявлению нейроморфных свойств. Поскольку в природе известны молекулы, участвующие в процессах электронного переноса, в данной работе мы рассматриваем в качестве компонентов цепи переноса заряда известные органические полупроводники, относящихся к классу дициановинилолиготиофенов, а также ряд биомиметических структур, являющихся производными порфиринов и хинонов. В работе проведено моделирование переноса заряда в аморфных материалах, состоящих из олигомеров этих молекул.

С этой целью проводился расчет геометрической и электронной структуры рассматриваемых молекул методом DFT B3LYP/6-31G(d,p). На этой основе выполнена параметризация силового поля OPLS-AA для их олигомеров, и методом молекулярной динамики в программе GROMACS моделировалась упаковка аморфного материала из этих олигомеров. В полученном фрагменте материала проводился расчет параметров электронного переноса в рамках модели ZINDO в программе VOTCA-CTP.

Установлены структуры мономеров, которые могут являться наиболее перспективными с точки зрения переноса заряда. В моделируемых материалах вычислены парные элементы связи и скорости переноса для каждой пары молекул, оценены подвижности носителей заряда и траектории переноса заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (20-03-00282, 18-43-520012).

Феномен бифуркации в молекулярно-динамической модели коалесценции и спекания на наномасштабах

Пуйтов В.В., Талызин И.В., Самсонов М.В., Самсонов В.М.
ТвГУ, Тверь

Обычно применительно к наночастицам процессы коалесценции и спекания четко не различают. В наших предыдущих работах [1-3] 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 оставалось не ясным, в точности ли T_m соответствует характерной (критической) температуре T_0 , при которой механизм спекания кристаллических наночастиц, отвечающий формированию двухзёренного нанокристалла, сменяется гидродинамическим механизмом коалесценции наночастиц. Для нахождения температуры T_0 в наших молекулярно-динамических экспериментах нами использован рекурсивный метод поэтапной детализации, отвечающий трём последовательным сериям моделирования с различными инкрементами температуры. На первом этапе температура варьировалась с интервалом $\Delta T = 50$ К. Второму этапу МД экспериментов соответствует $\Delta T = 10$ К, а третьему $\Delta T = 2$ К, что позволило оценить T_0 с погрешностью 2 К и сравнить T_0 с температурой плавления наночастиц T_m . Температура T_0 оказалась очень близкой к температуре плавления. Например для наночастиц Au, состоящих из 30000 атомов, $T_0 = 1055$ К, тогда как $T_m = 1090$ К. МД эксперименты были проведены и для наночастиц Au, содержащих 10000 атомов и было найдено, что $T_0 = 1015$ К, а $T_m = 1047$ К. Таким образом относительная критическая температура T_0/T_m не зависит от размера частиц и составляет 0,97. Установлено также, что температура T_0 отвечает точке бифуркации, в окрестности которой взаимодействие двух наночастиц того же размера может отвечать как механизму коалесценции наночастиц, так и механизму спекания твёрдых наночастиц.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

1. Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А., Алымов М.И. // Доклады академии наук. 2019. Т. 489. № 5. С. 465-468.
2. Samsonov V.M., Alymov M.I., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1352. No. 1. P. 012044.
3. Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А., Алымов М.И. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 5. С. 618-629.

Ориентация молекул СО во внешнем электрическом поле и её влияние на восстановление Си-содержащих наночастиц

Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А., Дохликowa Н.В., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В работе исследована адсорбция СО на поверхности Си-содержащих наночастиц в присутствии внешнего электрического поля. Наночастицы были синтезированы методом пропитки на поверхности подложки из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В качестве прекурсора использовался раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 24 мг/л. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) был проведен анализ морфологии и локальной ширины запрещенной зоны различных участков поверхности синтезированных наночастиц. Наночастицы в большинстве случаев имели форму близкую к сферической, а их диаметр составлял около 10 нм. Большинство наночастиц агрегированы и образуют кластеры неправильной формы, состоящие из сотен наночастиц. Около 20% поверхности образца покрыто наночастицами. Было показано, что химический состав поверхности наночастиц соответствует смеси оксидов Cu_2O , Cu_4O_3 и CuO .

Адсорбция СО на поверхности наночастиц проводилась из газовой фазы ($T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \times 10^{-6} \text{ мбар}$). В процессе адсорбции к вакуумному зазору между образцом и заземленным зондом СТМ прикладывалась разность потенциалов $\Delta V = +1 \text{ В}$ или -1 В . Таким образом, система из зонда СТМ и поверхности образца образует асимметричный конденсатор, внутри которого существует неоднородное электрическое поле.

Процесс адсорбции СО сопровождается частичным восстановлением наночастиц. При приложении разности потенциалов $\Delta V = -1 \text{ В}$ к образцу относительно заземленного острия СТМ воздействие СО на образец сопровождается адсорбцией СО и последующим восстановлением меди. В случае $\Delta V = +1 \text{ В}$ эффективность адсорбции СО и восстановления меди заметно снижается. То есть, ориентация молекулы СО углеродным концом к наночастице способствует восстановлению металла. Изменение направления внешнего электрического поля позволяет эффективно управлять процессом адсорбции СО.

Данный результат хорошо описывается двухуровневой моделью, в которой молекула СО имеет ориентацию «по полю» или «против поля». Было показано, что размер наночастицы является ключевым фактором, влияющим на процесс адсорбции СО и, в частности, на напряженность локального электрического поля вблизи поверхности наночастицы. Проведенные оценки напряженности электрического поля подтверждают, что эффект ориентации молекулы СО становится наблюдаемым вблизи поверхности наночастиц с радиусом кривизны $\sim 10^{-9} \text{ м}$ и менее.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00419.

Объемное и поверхностное гидрирование наночастиц золота: модели и эксперимент

Сарвадий С.Ю., Гатин А.К., Озерин С.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В работе определены особенности гидрирования наночастиц золота, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Были синтезированы композитные наночастицы, состоящие из чистого и гидрированного золота. Для исследования локальной электронной структуры успешно использовались методы сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

Наночастицы были синтезированы на поверхности ВОПГ методом пропитки. В качестве прекурсора использовали водный раствор HAuCl_4 с концентрацией золота 5 мг/л. Согласно результатам измерений, большая часть наночастиц на поверхности ВОПГ располагалась на краях террас и других дефектах поверхности графита. Наночастицы имели форму сплюснутого сфероида. Распределение наночастиц по латеральным размерам достигает максимума в диапазоне 4–8 нм, в то время как средняя высота наночастиц составляла примерно 1.5–2 нм.

Проведенные эксперименты демонстрируют, что после экспозиции в водороде (200 Л) по периметру наночастиц золота образуется кольцевая область из гидрированного золота с полупроводниковой электронной структурой, в то время как графитовая подложка и центральная область наночастицы сохраняют металлический тип проводимости. Таким образом, электронная структура полученных композитных наночастиц имеет выпячивание дна зоны проводимости – барьер – в области кольца из гидрированного золота. Для анализа формы барьера были рассмотрены модели поверхностного и объемного гидрирования золота. Модель гидрирования, учитывающая диффузию атомов Н в объеме золота, дает существенно асимметричный барьер, максимум которого смещен в сторону чистого золота. Результаты экспериментов наоборот показывают, что барьер фактически симметричен и соответствует модели поверхностного гидрирования. Результаты квантово-химического моделирования также показали, что для атомов водорода состояние над поверхностью золотого кластера энергетически более выгодно, чем состояние в объеме.

Таким образом, наблюдаемые изменения электронной структуры наночастиц золота связаны с поверхностным гидрированием, а не с растворением водорода в золоте.

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

Эффекты линейного дихроизма и двулучепреломления света в многоатомных молекулах, выстроенных фемтосекундным лазерным импульсом

Семак Б.В., Васютинский О.С.
ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

В настоящее время фемтосекундная спектроскопия типа накачка-зондирование широко применяется в исследовании биологических молекул, позволяя наблюдать процессы релаксации состояний, динамику межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, перенос электронов и протонов, а также другие процессы в реальном времени [1,2].

В многоатомных молекулах релаксационные процессы часто обладают анизотропией, которую возможно зарегистрировать методами поляризационной спектроскопии накачка-зондирование [3].

Анализ квантово-механических выражений в многоатомных молекулах для сигнала затруднен в связи с наличием широких полос электронно-колебательных уровней, что приводит к двулучепреломлению на близких нерезонансных переходах. Таким образом, кроме линейного дихроизма на изменение поляризации прошедшего зондирующего излучение влияет и двулучепреломление молекулярного ансамбля.

В настоящей работе получены выражения для изменения матрицы поляризации зондирующего излучения, прошедшего через выстроенный импульсом накачки молекулярный ансамбль, для случая произвольных поляризаций импульса излучения накачки и импульса зондирующего излучения. Вывод этих выражений основан на теории Коэн-Таннуджи и Лалое [4]. Также, для вывода выражений использовался метод неприводимых тензорных операторов [5]. Полученные выражения были проанализированы с учетом выстраивания осей молекул, возможных релаксационных процессов и когерентности колебательных состояний молекул и исследованы пути разделения этих двух вкладов в экспериментальный сигнал.

Кроме того, из выражения следует, что в экспериментальной геометрии Керра для наблюдения только сигнала дихроизма следует ставить линейный анализатор, а для сигнала двулучепреломления циркулярный.

Также выражение содержит суммирование по всем колебательным квантовым числам электронных состояний, участвующих в процессе. Это суммирование было промоделировано функцией Гаусса, учитывающей ограничение суммирования из-за конечного перекрытия колебательных волновых функций.

Литература

[1] B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler. Ultrafast excited-state dynamics of Adenine and Monomethylated adenines in solution: Implications for the nonradiative decay mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13594-13601, 2003.

- [2] G. M. Roberts, H. J. B. Marroux, M. P. Grubb, M. N. R. Ashfold, and A. J. Orr-Ewing. On the participation of photoinduced n-h bond fission in aqueous Adenine at 266 and 220 nm: A combined ultrafast transient electronic and vibrational absorption spectroscopy study. *J. Phys. Chem. A*, 118:11211-11225, 2014.
- [3] H.-S. Tan, I. R. Piletic, and M. D. Fayer. Polarization selective spectroscopy experiments: methodology and pitfalls. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22(9):2009-2017, September 2005.
- [4] C. Cohen-Tannoudji and F. Laloë. Modification de la matrice polarisation d'un faisceau lumineux lors de la traversée d'une vapeur atomique soumise au pompage optique. *J. de Physique*, 28(7):505-513, 1967.
- [5] R. N. Zare. *Angular Momentum*. Wiley, New York, 1988.

Регио- и стереоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к имидазолин N-оксидам: теория и эксперимент

Семикина А.Д.^{1,2}, Калетина П.М.¹, Черкасов С.А.¹, Пархоменко Д.А.¹

1. НИОХ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Использование радикально полимеризации с обратимым игибированием цепи применяется в промышленности. Этот способ полимеризации позволяет осуществлять контроль роста цепи, тем самым позволяя задавать полимерам специфические свойства и увеличивать область их применения. Примером такой полимеризации является радикальная полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (РКП НР). В качестве инициатора в РКП НР выступают алкоксиамины, которые подвергаются термическому разложению по реакции гомолиза с образованием нитроксильных и алкильных радикалов. Для эффективного протекания полимеризации необходимо, чтобы инициатор распадался значительно быстрее, чем протекает весь процесс, но в тоже время должен быть стабильным при хранении и транспортировке. Перечисленные требования к свойствам инициатора оказываются несовместимыми, поэтому предлагается ввести дополнительную стадию активации стабильного алкоксиамина, которая приведет к увеличению скорости гомолиза. Ранее было показано, что алкоксиамины на основе имидазолин-N-оксидов способны к 1,3-диполярному циклоприсоединению к мономерам, образуя новый, более лабильный инициатор [1]. В результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения могут образовываться оптические и структурные изомеры в некотором соотношении в зависимости от условий протекания реакции. Скорость гомолиза алкоксиамина зависит от его структуры, поэтому у каждого изомера своя константа гомолиза. Важно знать структуры образующихся в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения изомеров и их соотношения, так как от этого зависит эффективная скорость процесса гомолиза образующейся смеси.

В рамках данной работы получены результаты по регио- и стереоселективности реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ряда принципиально различных мономеров к алкоксиамину на основе 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксила. Исследование проводилось экспериментально методами ЯМР спектроскопии, а также теоретически методами квантовой химии.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-73-00350.

1. Edeleva M. et al. Versatile approach to activation of alkoxyamine homolysis by 1, 3-dipolar cycloaddition for efficient and safe nitroxide mediated polymerization //Chemical Communications. – 2019. – Т. 55. – №. 2. – С. 190-193.

Полимерные нанокapsулы для управляемого высвобождения лекарственных субстратов на основе производных резорцинарена

Сергеева Т.Ю.¹, Низамеев И.Р.^{1,2}, Кадилов М.К.¹, Волошина А.Д.¹,
Зиганшина А.Ю.¹, Антипин И.С.^{1,3}

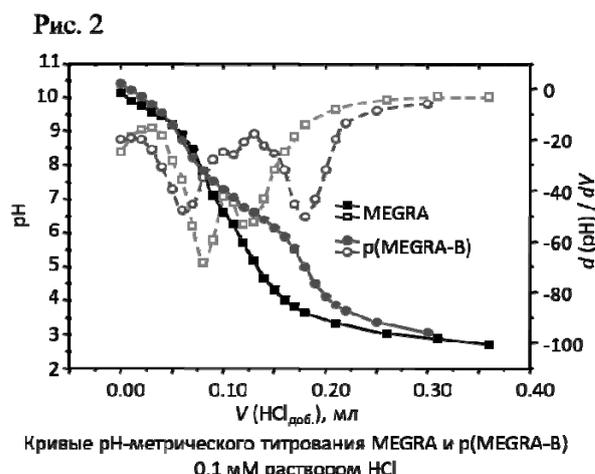
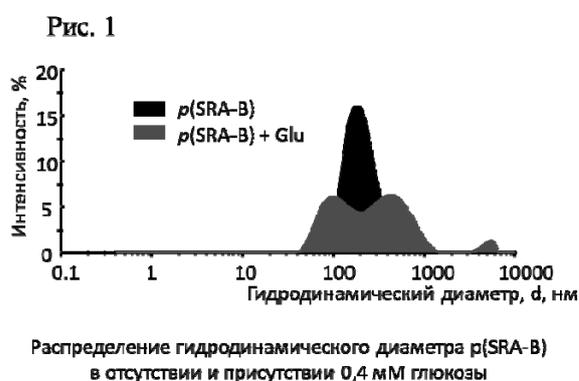
1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань
2. КНИТУ-КАИ, Казань
3. К(П)ФУ, Казань

Благодаря развитию нанотехнологии расширяются перспективы внедрения наноматериалов в различные сферы деятельности. Одной из важных является медицина. Создание наноструктур для использования в качестве векторов для доставки лекарственных веществ является актуальной и бурно развивающейся сферой современных исследований. Для этого создаются разнообразные наноконтeйнеры – супрамолекулярные и полимерные для связывания гидрофобных и гидрофильных лекарств. Некоторые из них содержат функциональные группы для взаимодействия с целевыми биологическими объектами и фрагменты, регулирующие высвобождение лекарства.

В работе показаны два типа управляемых нанокapsул:

1. Получен глюкоза-управляемый полимерный наноконтeйнер на основе сульфонатного резорцинарена и фенилбороновой кислоты (Рис. 1). Показано возможность его применения для доставки инсулина при повышенном уровне глюкозы.

2. Синтезирован полимерный наноконтeйнеры на основе N-метилглюкаминового производного резорцинарена и фенилбороновой кислоты для связывания и рН управляемой доставки доксорубина в раковые клетки. Полученный контeйнер стабилен при нормальных значениях рН и распадается в кислой среде с высвобождением лекарства (Рис. 2). Декорирование глюкозосодержащими фрагментами увеличивает клеточное проникновение субстрата внутрь раковых клеток.



Полученные структуры нетоксичны и биосовместимы и являются перспективными структурами для практического применения в биологических системах.

Создание фотоактивных гибридных органо-неорганических материалов на основе мезопористых матриц полиэтилена и квантовых точек

Соловей А.Р., Копнов А.Ю., Копнова Т.Ю., Аржакова О.В.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Создание фотоактивных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов и разработка на их основе современных высокочувствительных биологических и химических сенсоров, способных к регистрации различного рода компонентов, представляет собой актуальное направление современного материаловедения, что обусловлено необходимостью экологического мониторинга окружающей среды, условий безопасной жизнедеятельности человека, контроля технологических процессов и пр.

В работе описан новый подход к созданию стабильных фотоактивных материалов на основе мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности, полученных при деформировании полимера в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС) по механизму межкристаллитного крейзинга. Квантовые точки CdS синтезированы высокотемпературным методом из олеата кадмия, молекулярной серы и триоктилфосфина. Представлен новый экологичный метод введения квантовых точек (КТ) в полимерную матрицу, при котором полностью сохраняются их первоначальные свойства, такие как высокая фотостабильность и флуоресценция. Методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии исследован характер распределения КТ в матрице, определен средний размер КТ (5 нм) и показано, что в мезопористой полимерной матрице КТ распределены однородно и изолированы друг от друга.

Установлено, что полученные гибридные органо-неорганические материалы являются высокочувствительными сенсорами и детекторами не только на ряд органических и неорганических веществ в растворах, но и на такие же вещества в газовой фазе. Показано, что полученные фотоактивные материалы имеют флуоресцентный отклик выше, чем аналогичные КТ в растворе, и наблюдается эффект возгорания при повторном облучении.

Впервые установлено, что КТ являются эффективными, многократно используемыми сенсорами с обратимым откликом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00178.

Полимер-полимерные композиции на основе СВМПЭ: синтез и свойства

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г.,
Новокионова Л.А*
ФИЦХФ РАН, Москва

Цель настоящей работы – модификация технологических и эксплуатационных характеристик сверх высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в него добавок ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ) непосредственно в процессе синтеза. Реакторные полимерные смеси (РПС) на основе СВМПЭ и НМПЭ-1 с $M_w=160$ кг/моль или НМПЭ-2 с $M_w=60$ кг/моль были получены двумя способами. В двухстадийной последовательной полимеризации этилена на катализаторе $Me_2SiInd_2ZrCl_2/MAO$ при варьировании условий отдельных стадий процесса синтезированы СВМПЭ/НМПЭ-1 и НМПЭ-1/СВМПЭ, различающиеся порядком введения НМПЭ-1 в РПС. СВМПЭ/НМПЭ-2 получены на тандем-катализаторе, включающем $Me_2SiInd_2ZrCl_2/MAO$ и $2,6-[2,4,6-((CH_3)_3C_6H_2NCCCH_3)_2C_5H_3N]FeCl_2/MAO$ для формирования соответственно фракций СВМПЭ и НМПЭ-2. Изучены морфология и физико-механические свойства полученных полимерных материалов в зависимости от содержания НМПЭ в смеси и способа синтеза РПС. Методом ДСК показано наличие в материале единой кристаллической фазы, определены температуры плавления и степени кристалличности изученных материалов. С использованием метода СЭМ установлено, что композиции НМПЭ-1/СВМПЭ (введение СВМПЭ в матрицу НМПЭ-1) и СВМПЭ/НМПЭ-2 (одновременное формирование фракций РПК при одностадийном синтезе на тандем-катализаторе) имеют морфологию частиц более благоприятную для равномерного распределения компонентов в материале по сравнению со СВМПЭ/НМПЭ-1 (введение НМПЭ-1 в матрицу СВМПЭ). Все синтезированные РПС имели высокие деформационно-прочностные свойства. Причем, в случае РПС на основе СВМПЭ и НМПЭ-1, полученных в двухстадийной последовательной полимеризации, композиции НМПЭ-1/СВМПЭ проявили более высокие механические свойства относительно СВМПЭ/НМПЭ-1. Равномерное распределения фракции СВМПЭ в матрице НМПЭ-1 обеспечило также повышение текучести материала. Если композиции СВМПЭ/НМПЭ-1 как и немодифицированный СВМПЭ, не текут даже при нагрузке 21,6 кг, то ПТР композиции НМПЭ-1/СВМПЭ содержащей 30 масс. % НМПЭ-1, составили 1,0 и 0,07 г/10 мин. при нагрузках 21,6 и 10,5 кг. В случае композиции СВМПЭ/НМПЭ-2, с 30 масс. % НМПЭ-2, синтезированной на тандем-катализаторе, наблюдалось сочетание высокого значения ПТР (0.11 г/10 мин при 5 кг) с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Гос. Задания № темы 0082-2019-0004

Влияние текстурных и кислотных характеристик на дезактивацию цеолитсодержащих катализаторов ДТО процесса в сларри реакторе

Сташенко А.Н., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.
ИНХС РАН, Москва

С разработкой одностадийного способа получения диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа процесс синтеза олефинов через ДМЭ стал наиболее перспективным, поскольку такая технология имеет более благоприятное положение термодинамического равновесия и позволяет достигать больших конверсий синтез-газа за проход. Если в конверсии метанола широко используются катализаторы на основе SAPO, то для конверсии ДМЭ наиболее эффективными являются катализаторы на основе цеолита ZSM-5. Однако основным недостатком цеолитсодержащих катализаторов является их относительно быстрая дезактивация. Выделяют две основные причины дезактивации катализатора: термическая дезактивация и блокировка активных центров коксом.

В последние годы для процессов на основе синтез-газа как наиболее инновационную рассматривают технологию с использованием трехфазной системы (сларри реактор). Основным отличительным признаком сларри-технологии является применение катализатора в форме тонкодисперсной суспензии на основе наноразмерного цеолита с более развитой поверхностью, что снижает диффузионные ограничения. Данная технология позволяет повысить производительность и рентабельность процесса, и существенно снизить дезактивацию катализаторов. Исследований по изучению процесса дезактивации цеолитсодержащих катализаторов в конверсии ДМЭ в низшие олефины в сларри реакторе очень мало, а полученные результаты достаточно противоречивы.

В данной работе изучено влияние текстурных и кислотных характеристик магнийцеолитных катализаторов с разным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на их каталитические свойства, количество и химический состав кокса в конверсии ДМЭ в низшие олефины в условиях сларри реактора. Показано, что образующийся на катализаторах кокс представлен в основном ксилолами и 3- и 4-метилбензолами. С ростом мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите их процентное содержание практически не меняется, а количество кокса на образцах уменьшается. Подавление коксообразования связано с увеличением общего объема пор и изменением соотношения количества кислотных центров средней силы к количеству сильных центров. Большую роль играет количество мезопор в исходных и отработанных образцах, их присутствие ослабляет образование предшественников кокса и способствует их диффузии за пределы каналов цеолита.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Распределение концентрации ионов в нижней ионосфере

Бычков В.Л.¹, Маслов Т.А.¹, Никитин А.И.², Степанов И.Г.²

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

2. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

Вопрос о распределении концентрации ионов в нижней ионосфере по высоте имеет прикладной интерес, поскольку их участие в физико-химических процессах определяет электропроводность нижней ионосферы и ход процессов заряжения ионосферы и облаков. Важнейшую роль в образовании ионов в нижней ионосфере играют процессы фотоионизации с участием космических лучей. На рис.1 представлены данные по альтитудной зависимости скорости ионизации $Q(h)$ космическими лучами в области высот, где отсутствует ионизация за счёт процессов с участием радона [1,2].

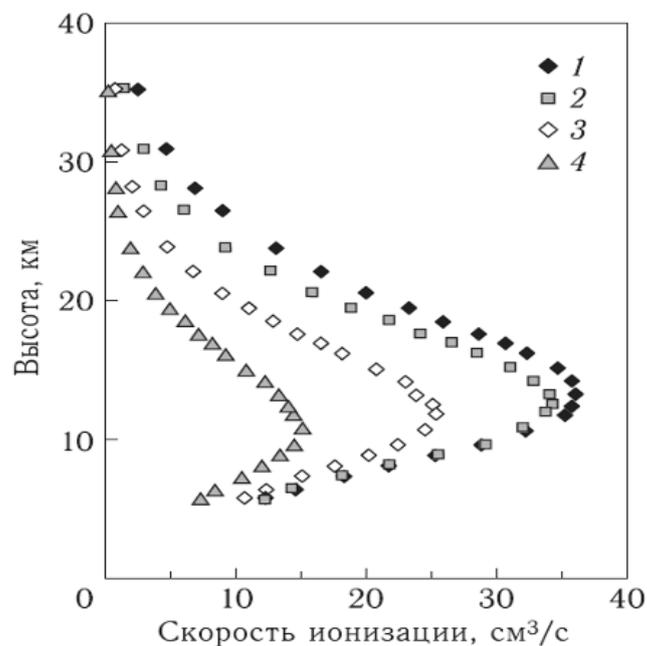


Рис.1. Альтитудная зависимость скорости ионизации воздуха космическими лучами. Символы 1-4 относятся к различным условиям рождения космических лучей [1,2].

Анализ элементарных процессов в нижней ионосфере показывает, что после рождения электронов и ионов эффективно происходит прилипание электронов к молекулам кислорода и тушение положительных ионов. Поскольку в ионизованном космическими лучами газе выполняется условие квазинейтральности, то в балансе заряженных частиц после первой стадии прилипания и тушения следует отдельно учитывать положительно и отрицательно заряженные ионы. В этом случае упрощенное уравнение баланса для положительных ионов имеет вид:

$$\frac{d N_i}{d t} = Q(h) - \alpha_{br} \cdot N_i^2 - k_{tr} \cdot N(h) \cdot N_i^2 = 0, \quad (1)$$

где $\alpha_{dr} = 2 \cdot 10^{-7} \left(\frac{300}{T(h)} \right)^{0.5} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_{tr} = 2 \cdot 10^{-25} \left(\frac{300}{T(h)} \right)^{2.5} \text{ см}^6/\text{с}$ — коэффициенты парной и тройной ион-ионной рекомбинации, h — высота над поверхностью Земли, $T(h)$ — альтитудная зависимость температуры.

На Рис.2 представлен график распределения концентрации положительных ионов по высоте. Он демонстрирует сложную зависимость концентрации положительных ионов от высоты. Видно, что концентрации ионов N_i на высоте $h=5$ км ниже оценки, данной в работе [1]. Результаты расчетов, проведенных для высот 60-70 км, оказались ниже наблюдаемых [2], что связано с наличием дополнительных возможных каналов фотоионизации.

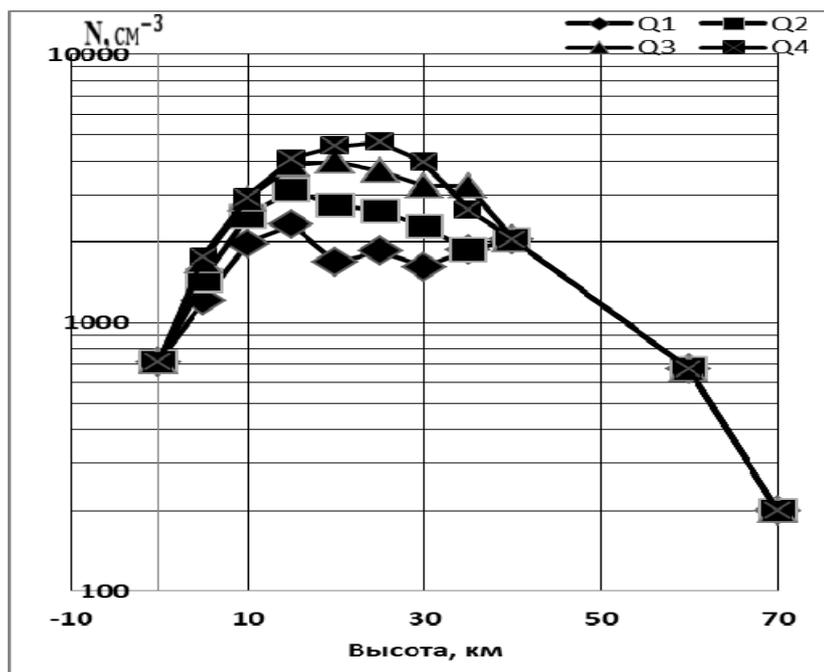


Рис.2. Альтитудная зависимость концентрации ионов. Символы 1-4 относятся к различным условиям рождения космических лучей [1,2].

Полученные результаты позволяют заключить, что ионизация воздуха космическими лучами приводит к тому, что на высотах 10-40 км постоянно имеет место образование ионов, которое необходимо учитывать в детальных расчетах.

1. Смирнов Б.М. Физика глобальной атмосферы. Долгопрудный. Интеллект. 2017
2. Г. Брасье, С. Соломон. Аэрономия средней атмосферы. Ленинград. Гидрометеиздат.1987

Новые карбоксилатные комплексы Pt(2+) в катализе органических реакций

Столяров И.П.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Нами синтезировано и структурно характеризовано большое количество гетероядерных карбоксилатных (главным образом ацетатных) комплексов Pt(2+) с другими металлами, начиная с щелочноземельных и кончая редкоземельными [1]. Они проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования и окисления органических соединений в растворах и являются удобными прекурсорами для получения интерметаллидов пригодных для использования в гетерогенном катализе и в топливных элементах. Однако из-за отсутствия методики препаративного получения ацетата платины Pt₄(OAc)₈, простейшего исходного соединения пригодного для получения таких комплексов в одну стадию, и его низкой реакционной способности нам приходилось применять многостадийные методики синтеза, исходя из гидроксоплатината(4+) калия и ацетатной платиновой сини, содержащей Pt(2+) и Pt(3+) [2]. При этом образуются главным образом комплексы с соотношением M(2+):Pt(2+) 1:1, а выходы гетероядерных комплексов, содержащих РЗЭ, оказываются, как правило, крайне низкими. Нам удалось разработать методы получения неизвестных ранее карбоксилатных комплексов Pt(2+) [Pt(RCOO)₂]_n (R = Et, Pr, Bu, трет-Bu и др.), которые были охарактеризованы данными хим. анализа, ИК-спектрами, а также спектрами ЯМР и методом РЭС. Полученные соединения отличаются высокой растворимостью в различных органических растворителях и более высокой каталитической и реакционной способностью по сравнению с известными соединениями платины. Так, они способны эффективно активировать С-Н связи в алканах в реакции их окислительной функционализации (реакции Шилова). В одностадийной реакции карбоксилатов платины с ацетатами РЗЭ гетероядерные комплексы образуются с высоким выходом. Кроме того, при использовании карбоксилатов платины можно легко варьировать состав полученных гетероядерных комплексов, а значит, и образующихся из них при восстановлении интерметаллидов Pt-M.

[1] Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Churakov A.V., Zubavichus Y.V., Markov A.A., Gekhman A.E., Vargaftik M.N., *Inorg. Chim. Acta*, 2020, 508, 119631

[2] Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., Zaikovskii V.I., Ivanov V.K., Markov A.A. et al., *Inorganic Chemistry*, 2014, v.53, N16, 8397-8406

Моделирование электронной структуры, квадрупольных и энергетических параметров, диффузии натрия в молибдатах $\text{Na}_2T(\text{MoO}_4)_3$, $T=\text{Zr, Hf}$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой шеелита

Суетин Д.В., Сердцев А.В., Медведева Н.И.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Натрий-ионные аккумуляторы рассматриваются как возможная замена батарей на основе лития, который существенно дороже натрия, а также химически активен и потенциально пожароопасен. Соединения натрия с высокой ионной проводимостью, а также термической и механической стабильностью привлекают повышенное внимание с точки зрения перспективы их использования как безопасных твердотельных электролитов и катодных материалов.

С другой стороны, в настоящее время вольфраматы и молибдаты со структурой шеелита широко изучаются из-за их легко настраиваемых оптических свойств, связанных с хорошей термической и химической стабильностью. Общая химическая формула тетрагонального шеелита – ABO_4 , с огромным разнообразием катионов на позициях А, а позиция В занята атомами W, Mo или V.

В данной работе представлены результаты теоретического моделирования электронной структуры, квадрупольных и энергетических параметров и диффузии ионов натрия в молибдатах $\text{Na}_2T(\text{MoO}_4)_3$, $T=\text{Zr, Hf}$ и $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой шеелита. Все квантово-химические расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с применением программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [1], было использовано обобщенное градиентное приближение GGA (Generalized Gradient Approximation) в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [2] для обменно-корреляционного функционала.

Исходя из своей электронной структуры, молибдаты являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны $E_g=2.75$ эВ для $\text{Na}_2T(\text{MoO}_4)_3$ и $E_g=3.39$ эВ для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$. Квадрупольные частоты ядер Na в соединениях $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ отличаются незначительно, в то время как для тетрагонального $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ наблюдается ее существенный рост на ~40 %. Оценки энтальпий образования молибдатов показали, что их формирование является энергетически выгодным из простых элементов, однако они могут разлагаться на бинарные и тройные оксиды. В молибдатах $\text{Na}_2T(\text{MoO}_4)_3$, согласно нашим расчетам, будет реализовываться 1D диффузия ионов Na, поскольку для одного из возможных каналов энергетический барьер достаточно мал и составляет ~0.26 эВ.

Работа поддержана РНФ, проект № 18-12-00395.

[1] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1, 15 (1996).

[2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).

Особенности течения в конической ударной трубе при разлете горячей смеси ацетон-кислород-азот

Тереза А.М., Андержанов Э.К., Иванцов А.Н., Медведев С.П., Хомик С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Сгорание газовой смеси, сопровождаемое повышением давления, в определенных случаях рассматривается как сценарий аварийной ситуации. Рост давления может привести к разрушению ограничивающей оболочки, что сопровождается формированием в окружающем пространстве ударных волн (фугасное действие) и появлением летящих фрагментов (осколочное действие). Динамика разрушения оболочки при быстро изменяющейся нагрузке может существенно отличаться от случая квазистатического нагружения, что в свою очередь отражается на параметрах течения.

Для выявления особенностей сферического разлета сгорающей газовой среды проведены эксперименты в конической ударной трубе КУТ-38. Для этого камера высокого давления КУТ-38 была оснащена системой зажигания и наполнения (смешения) горючего с окислителем. В качестве модельного горючего использовался ацетон. Окислитель – смесь кислорода с азотом, обеспечивающая стехиометрические параметры при начальном давлении 2 бар. Показано, что при давлении разрыва мембраны выше 6 бар интенсивность ударных волн, формирующихся в КУТ близка к наблюдаемой при сферическом взрыве топливовоздушных облаков. Для выявления особенностей картины течения проведены численные газодинамические расчеты с учетом кинетических закономерностей воспламенения ацетона. Сделан вывод о пригодности конической ударной трубы для моделирования действия объемных взрывов.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 19-19-00554)

Исследование радикальных процессов с участием аскорбиновой кислоты методом ЭПР со спиновыми ловушками

Тимошников В.А., Кобзева Т.В., Поляков Н.Э.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Аскорбиновая кислота (витамин С, Asc) является одним из самых значимых витаминов для нормального функционирования и жизнедеятельности организма человека. Данное вещество участвует в различных окислительно-восстановительных реакциях в качестве антиоксиданта, ингибируя окислительный стресс. Однако Asc также способна проявлять про-оксидантную активность в реакции с ионами металлов переменной валентности, таких как Fe(III) и Cu(II), восстанавливая их, тем самым переводя более высоко реакционноспособное состояние и индуцируя каскад окислительно-восстановительных реакций с образованием активных кислородных радикалов (АКР). Кроме того, Asc может выступать в качестве хелатного агента, связывающего ионы металлов и образуя координационные комплексы, а также смешанные комплексы с другими хелаторами.

В связи с этим, была поставлена цель исследовать влияние Asc на генерацию АКР в реакции Фентона с участием ионов железа и меди в присутствии другого хелатирующего агента. В качестве хелатора был выбран деферипрон (L1), препарат, использующийся для лечения заболеваний, связанных с избытком ионов железа в организме. Данный препарат показал свою антиоксидантную активность. Для выполнения исследования использовался метод ЭПР со спиновыми ловушками.

В результате полученных данных было показано, что Asc индуцирует генерацию гидроксильных радикалов в реакции Фентона с ионами железа и меди. Однако в присутствии хелатора L1, Asc уменьшает выход ОН-аддуктов, что говорит об антиоксидантной активности Asc в данной системе. Было сделано предположение, что Asc способна встраиваться в хелатные комплексы $[L_1_3Fe(III)]$ и $[L_1_2Cu(II)]$, образуя смешанные комплексы $[L_1_2Fe(III)Asc]$ и $[L_1Cu(II)Asc]$ соответственно. Помимо этого, в спектрах ЭПР растворов L1 с Asc в присутствии металлов были обнаружены сигналы, соответствующие спиновым аддуктам CO_2^- радикала. В литературе описаны реакции декарбоксилирования продуктов окисления Asc, однако сведения о радикальном механизме этой реакции отсутствуют. Таким образом, данное наблюдение CO_2^- радикала является несомненно новым и интересным результатом.

Эффективная лазерная генерация при диодной накачке Nd- и Yb-содержащих жидких активных сред

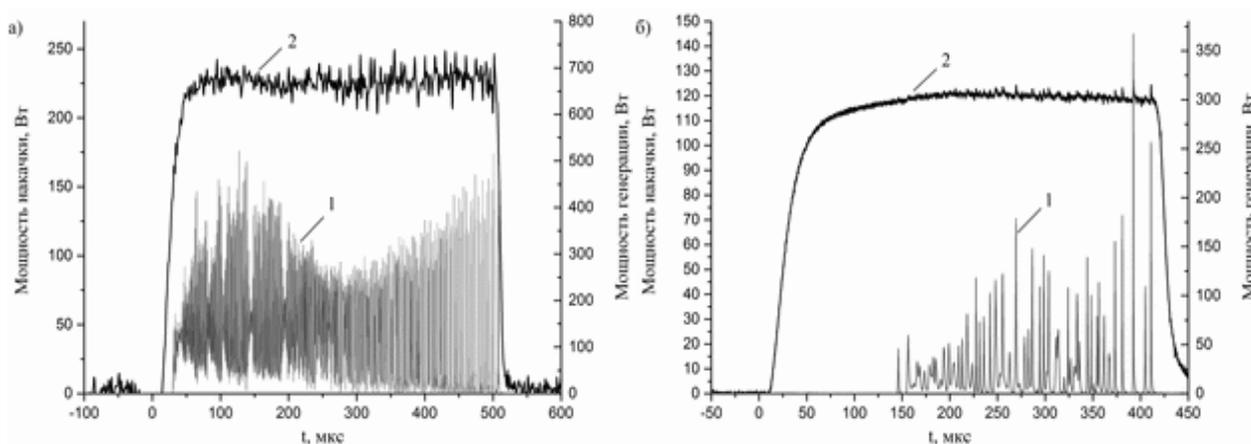
Денежкин И.А., Дюжов Ю.А., Кухарчук О.Ф., Серегина Е.А.,
Смольский В.Н., Суворов А.А., Тихонов Г.В.
АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск

В ГНЦ РФ – ФЭИ проводятся исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств неорганических лазерно-активных жидкостей, активированных Nd^{3+} и Yb^{3+} .

Представлены результаты исследований по лазерной генерации неодимовых и иттербиевых жидкостных лазеров с диодной накачкой активных сред на основе бинарных апротонных растворителей $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$.

Лазерная установка включает в себя кварцевую кювету с лазерно-активной жидкостью (толщина слоя жидкости 5 или 2 мм), на одну поверхность кюветы с помощью вакуумного масла прикреплено зеркало резонатора с коэффициентом пропускания 0,2-1,0%, на другую – кварцевая пластина с просветляющим покрытием на одной поверхности, имеющая остаточное отражением 0,3% на длине волны генерации, выходное зеркало резонатора с коэффициентом пропускания в диапазоне 0,2-5%, два модуля диодной накачки с волоконным выводом излучения на длинах волн 802 и 975,5 нм для Nd^{3+} и Yb^{3+} соответственно. Осуществлялась продольная по отношению к оси лазерного резонатора накачка. Мощность поглощённого излучения накачки составляла 220 и около 120 Вт для Nd^{3+} и Yb^{3+} соответственно. Частота и длительность импульса накачки варьировались.

Для реализованных уровней плотности мощности излучения накачки на Nd^{3+} - и Yb^{3+} -содержащих жидкостях получена лазерная генерация с эффективностью преобразования энергии «свет-свет» соответственно 58 и 15%. Примеры импульсов лазерной генерации (1) и накачки (2) для неодимового и иттербиевого лазеров приведены на рисунках (а) и (б) соответственно.

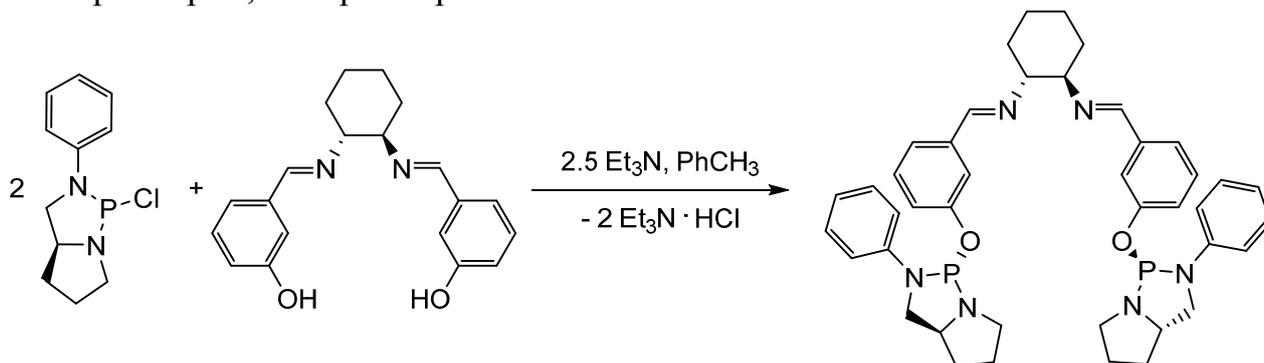


Бисдиамидофосфитный лиганд на основе хирального диимина саленового типа в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

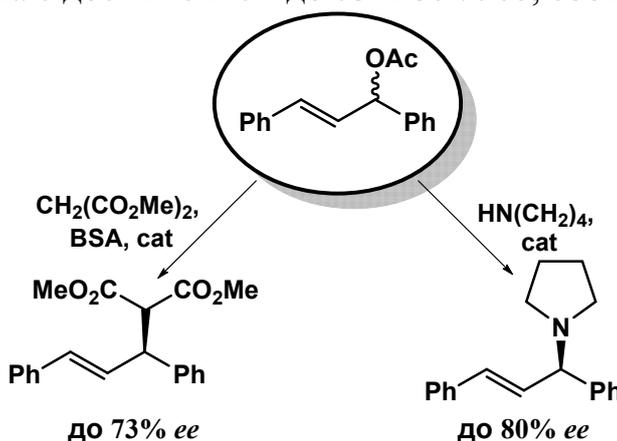
Трунина В.М., Фирсин И.Д.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Бисдиамидофосфиты представляют собой относительно немногочисленную, но весьма результативную группу лигандов фосфитной природы. Использование бисдиамидофосфитных производных хиральных саленовых дииминов представляется перспективным, поскольку они являются эффективными асимметрическими индукторами в широком спектре процессов металлокомплексного катализа.

Фосфорилированием хирального диимина синтезирован бисдиамидофосфитный лиганд. Бисдиамидофосфит представляет собой смесь эимеров по фосфорным стереоцентрам. Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.



Новый лиганд протестирован в Pd-катализируемых реакциях асимметрического аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 73 и 80 % *ee*, соответственно.



Радиохемилюминесценция водных растворов комплексов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ или $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

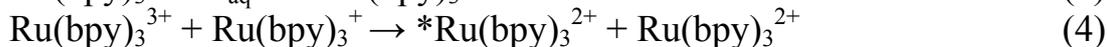
Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Тухбатуллин А.А.
Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, г. Уфа

Радиохемилюминесценция (РХЛ) это свечение, возникающее в растворах органических люминофоров (красителей, люминола), а также ионных люминофоров (соединений лантанидов, урана, рутения) под действием ионизирующих излучений по химическому механизму, а именно, в реакциях радикальных продуктов радиолиза растворителя (например, H , OH , e_{aq}) с этими люминофорами. Изучение подобной РХЛ имеет перспективы разработки люминесцентно-аналитических и дозиметрических систем.

В данной работе изучена РХЛ, регистрируемая с постоянной интенсивностью при рентгеновском облучении с мощностью дозы $2.5 \cdot 10^{-3}$ рад \cdot с $^{-1}$ и менее в водных растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ или $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ с концентрацией 10^{-5} – 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$. Установлено, что эта люминесценция вызвана реакциями комплексов металла с первичными продуктами радиолиза воды: e_{aq} , H , OH . Эти реакции ведут к образованию общего эмиттера $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. В растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ эмиттер возникает при прямом восстановлении комплекса гидратированным электроном:



Главным условием РХЛ в растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ является образование минорных количеств $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ по реакциям (2) и (3). Эмиттер здесь возникает не только при восстановлении $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ по реакции (1), но и в реакции диспропорционирования интермедиатов (4), а также, возможно, при окислении $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ радикалом OH (5).



Механизм РХЛ аналогичен механизму сонохемилюминесценции в растворах $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ [1]. Радиохемилюминесценция тушится акцепторами e_{aq} (H^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^-) и доступна для наблюдения при их концентрации не более 0.1–0.5 моль \cdot л $^{-1}$. В случае комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ измерения интенсивности РХЛ могут быть использованы для измерения малой мощности дозы облучения порядка 10^{-3} рад \cdot с $^{-1}$ и оценки малых скоростей генерации e_{aq} , порядка 10^7 – 10^{10} электронов \cdot с $^{-1}$.

[1] Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М., Якшембетова Л.Р. Стимулированная электроном люминесценция $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ при сонолизе растворов $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. Т.84. – №5. – С. 685–687.

Влияние климатических факторов на штатные работы в ракетно-космической отрасли

Миненкова И.В.¹, Пыцкий И.С.¹, Соболева О.М.², Ульянов А.В.¹

1. ИФХЭ РАН, Москва

2. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ», Москва

Последовательность выполнения всех работ в ракетно-космической отрасли жестко регламентированы. Даже при возникновении нештатных ситуаций существует нормативная документация, определяющая порядок и последовательность действий. При этом контроль за результатами и последствиями выполнения операций практически отсутствует. Вся нормативная документация разработана в прошлом веке и ориентирована на условия советских космодромов: Байконур, Плесецк. Оба эти космодрома расположены в зонах с пониженной влажностью. Применение разработанных для них методов проведения работ в условиях Гвианского космического центра (ГКЦ) часто приводит к непредсказуемым последствиям: появление «черного» керосина, разгерметизация узлов космических аппаратов через несколько недель после слива компонентов и т.п. Цель настоящей работы – выявление причин разрушения узлов баков окислителя через несколько недель после слива компонентов в ГКЦ.

Цель настоящей работы – выявление причин разрушения узлов баков окислителя через несколько недель после слива компонентов в ГКЦ. Для работы предоставлен разрушенный пневмогидроклапан из системы подачи тетраоксида азота. Разрушение произошло через 4 недели после слива компонента. Пуск был отложен из-за карантинных мер в ГКЦ. Слив компонентов осуществлен по штатной технологии, после слива все трубопроводы и емкости перекрыты. Анализ слитых компонентов, выполненный в лаборатории ГКЦ, не выявил отклонений в качественных показателях.

Анализ состояния поверхности пневмогидроклапана поведен методами электронной микроскопии и масс-спектрометрии. Оценено коррозионное поражение поверхности и глубина проникновения коррозионного поражения во внутренние слои материалов. Определены основные соединения, присутствующие на поверхности и в приповерхностных слоях.

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы о причинах наблюдаемого разрушения пневмогидроклапана:

Основная причина разрушения – попадание влажного атмосферного воздуха внутрь системы при сливе компонентов. Влага, смешавшись с несливаемыми остатками тетраоксида азота, привела к развитию коррозионных процессов. Для недопущения подобных аварийных ситуаций рекомендовано сливать компоненты в соответствии с методикой, изложенной в патенте №2141434 «Способ опорожнения топливных баков с использованием азота ОСЧ».

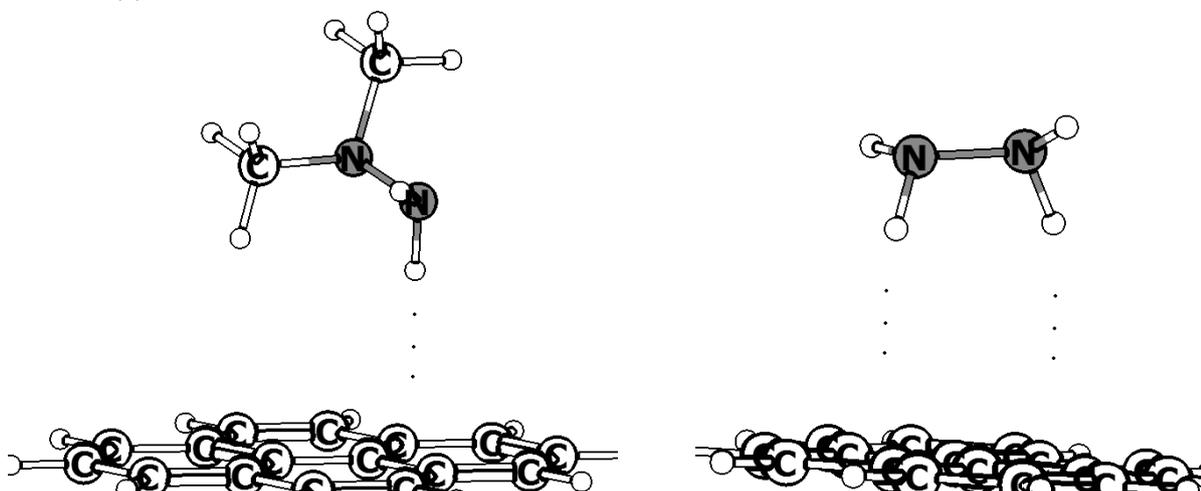
Адсорбция гидразина и его производных на графитированной термической саже

Терентьев А.В.¹, Варфоломеева В.В.¹, Ульянов А.В.²

1. Самарский университет, Самара
2. ИФХЭ РАН, Москва

В настоящее время адсорбционные свойства гидразина и продуктов его трансформации исследуют с целью прогнозирования качественного и количественного состава образующихся продуктов. Эти соединения достаточно стабильны и могут накапливаться в объектах окружающей среды. Для определения ключевых стадий дезактивации токсичных примесей необходимо установить возможные механизмы их взаимодействия с поверхностью для поиска более экологичных процессов разложения. Задачей работы являлось изучение физической адсорбции гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина на поверхности непористого однородного адсорбента без активных функциональных групп – графитированной термической сажи (ГТС).

Эксперимент проводился на ГТС марки Sterling MT в области нулевых концентраций в диапазоне температур 60–100 °С. Порядок выхода из хроматографической колонки гидразина и 1,1-диметилгидразина соответствует ожидаемому: соединения с большей молекулярной массой лучше удерживаются адсорбентом. Однако разница во временах удерживания этих соединений значительно меньше, чем для гомологов алифатических алканов, спиртов и аминов. Для объяснения полученных результатов проведены квантово-химические расчёты, которые показали, что 1,1-диметилгидразин образует одну NH...π водородную связь с поверхностью ГТС, а гидразин и метилгидразин способны образовывать две NH...π водородные связи с адсорбентом. Энергия специфического взаимодействия частично компенсирует потерю дисперсионного взаимодействия при уменьшении числа CH₃-групп. Расчёты проводили методом B3LYP/aug-cc-pVDZ. При интерпретации водородных связей использовали метод нековалентных взаимодействий NCI.

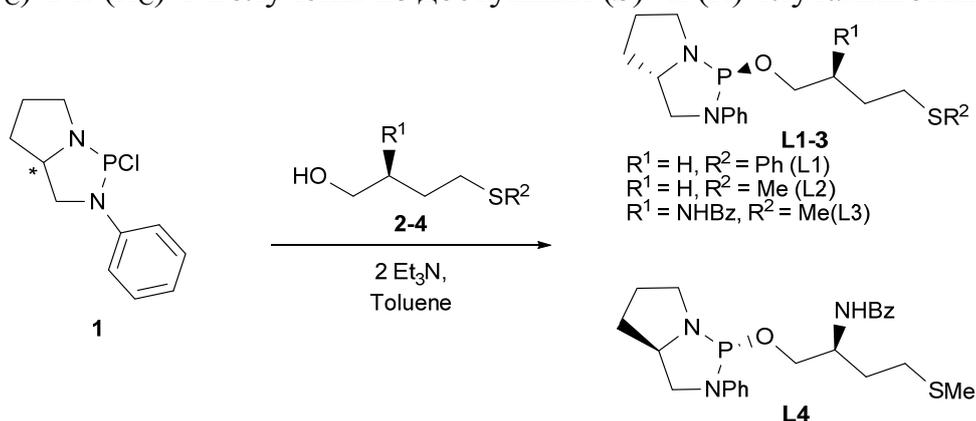


Новые диамидофосфитные лиганды на основе 1,4-гидрокситиоэфиров

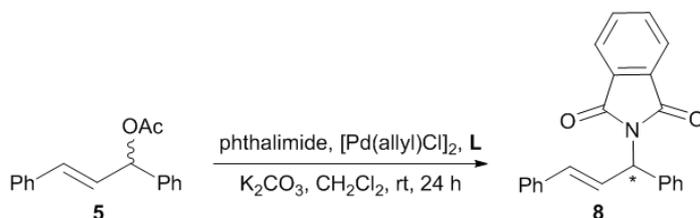
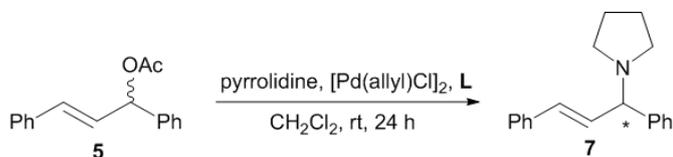
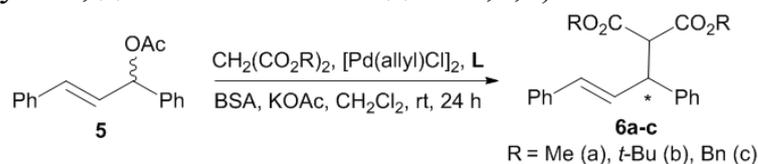
Фирсин И.Д., Минаева О.В., Максимова М.Г.

РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Новые диамидофосфитные лиганды **L1-4** были получены прямым фосфорилированием соответствующих 1,4-гидрокситиоэфиров (**2-4**) в среде толуола в присутствии избытка Et₃N как акцептора HCl. Фосфорилирующие агенты (*S_C*)-**1** и (*R_C*)-**1** получены из доступных (*S*)- и (*R*)-глутаминовых кислот.



Полученные лиганды были протестированы в реакциях алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**5**) диметилмалонатом (продукт **6a**, до 91% *ee* – лиганд **L2**), дитретбутилмалонатом (продукт **6b**, до 93% *ee* – лиганд **L3**) и дибензилмалонатом (продукт **6c**, до 94% *ee* – лиганд **L4**). Также полученная группа индукторов хиральности была протестирована в реакциях аминирования пирролидином (продукт **7**, до 91% *ee* – лиганд **L1**) и фталимидом (продукт **8**; до 92% *ee* – лиганды **L1,2,4**).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

Квантово-химическое моделирование взаимодействия норборнадиена с аллилформиатом в присутствии комплексов Pd

Егизарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.
ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва

Каталитическая реакция бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (НБД) с аллилкарбоксилатами приводит к различным норборненовым производным, содержащим несколько двойных связей с различной реакционной способностью. Наибольшей активностью в реакции характеризуются комплексы никеля [1], но использование палладиевых катализаторов позволяет вовлечь в реакцию аллилформиат.

Строение продуктов аллилирования НБД указывает на то, что аллильный фрагмент присоединяется к молекуле НБД с сохранением аллильного фрагмента (**1**, **3** и **4**, рис. 1) или с разрывом аллильной связи С—С (**2**). В настоящей работе представлены результаты квантово-химического исследования механизма аллилирования НБД аллилформиатом в присутствии ацетонитрильных и фосфиновых комплексов Pd.

Квантово-химические расчеты проведены в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT-PBE с использованием функционала PBE и базиса L11. Согласно расчетам, механизм образования продукта **4** включает два возможных маршрута. В первом из них связь С—С между НБД и аллильными лигандами формируется до стадии разрыва формильной связи С—Н (и элиминирования CO₂), а во втором – вслед за этой стадией. Высокая селективность по продукту **4** в отсутствие фосфиновых лигандов [2] связана с тем, что формирование второй связи С—С между аллильным и норборненильным фрагментами, необходимая для образования продуктов **1-3**, затруднено по кинетическим причинам. Наличие PPh₃ лигандов в комплексах Pd способствует понижению активационных барьеров этой стадии на 7-8 ккал/моль.

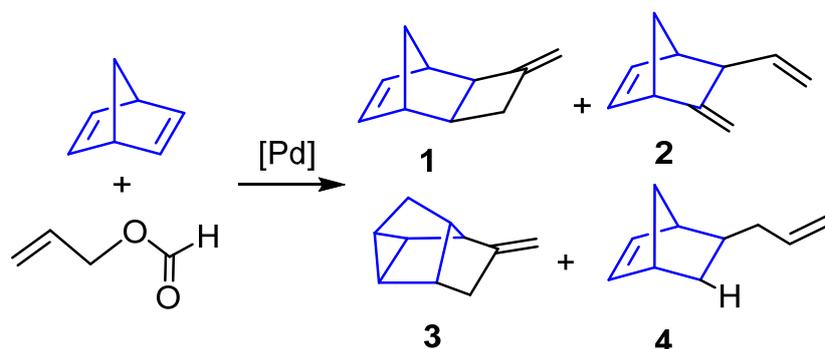


Рис. 1. Основные продукты взаимодействия НБД и аллилформиата.

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т. 87 (12). С. 1169-1205.

[2] Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. // Изв. АН. Сер. Хим. 2008. Т. 57 (4). С. 837-844.

Изучение радиационной стойкости водорастворимых комплексов производных эндометаллофуллеренов с биосовместимыми полимерами методом гамма-спектроскопии

*Фокин Н.С.^{1,2}, Суясова М.В.^{1,3}, Седов В.П.¹, Шилин В.А.¹, Орлова Д.Н.¹,
Титова А.В.^{1,2}, Молканов П.Л.¹*

1. НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ, Гатчина
2. Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург
3. ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург

Возрастающий интерес к эндодральным металлофуллеренам (ЭМФ) обусловлен не только обилием их разнообразных производных, но и спектром физико-химических свойств. Атом металла, находящийся в углеродной матрице, химически инертен, но в то же время сохраняет свои физические свойства, что предполагает возможность использования эндометаллофуллеренов в качестве основы для новых радиофармацевтических препаратов для диагностики и лечения онкологических заболеваний. К примеру, наночастицы $[Gd@C_{82}(OH)_{22}]_n$ перспективны в качестве основы препаратов для подавления роста опухолей, так как они снижают активность ферментов, связанных с метаболизмом активных форм кислорода, а также они могут применяться в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии для повышения скорости релаксации протонов воды [1-2]. Для применения подобных структур в области ядерной медицины необходимо иметь представление о том, как меняются их свойства при облучении ионизирующим излучением, поэтому целью данной работы является изучение радиационной стойкости комплексов ЭМФ с поливинилпирролидоном методом гамма-спектроскопии.

В данной работе были синтезированы водорастворимые комплексы эндометаллофуллеренов диспрозия и гольмия с поливинилпирролидоном. Синтез ЭМФ проводили методом электродугового испарения графитовых электродов с последующим экстракционным выделением металлосодержащих структур N,N-диметилформамидом с добавкой гидразин-гидрата и синтезом комплексов с полимером. Полученные соединения были идентифицированы методом ИК-спектроскопии.

С целью определения радиационной стойкости, данные комплексы подверглись облучению протонами с энергией 100 МэВ и 1 ГэВ на синхроциклотроне СЦ-1000 (НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ) в течение двух суток. Поскольку при взаимодействии ионизирующего излучения с ЭМФ, углеродная оболочка может разрушиться (к примеру, под воздействием ядра отдачи), после облучения образцы растворяли в фиксированном объеме дистиллированной воды, с последующим центрифугированием, с целью отделения растворимой части, состоящей из неразрушенных комплексов, от нерастворимой. Гамма-спектры регистрировали с помощью

полупроводникового спектрометра с детектором из сверхчистого германия HPGe (Canberra).

Обсуждается влияние энергии протонов на радиационную стойкость комплексов эндометаллофуллеренов диспрозия и гольмия с поливинилпирроллидоном.

1. Haruya, O. Carbon Materials for Biological Use. Applied Research on Endohedral Metallofullerene as Contrast Agent for MRI / O. Haruya, S. Hisanori // Journal Title; Chemistry & Chemical Industry. – 2006. – № 10. – Vol. 59. - P. 1056-1059.
2. Jun-Jie Yin. Inhibition of Tumor Growth by Endohedral Metallofullerenol Nanoparticles Optimized as Reactive Oxygen Species Scavenger/ Y. Jun-Jie, L. Fang, Peter P. X. Gengmei // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – № 118. – P. 9764-976

Стохастический резонанс в кластерных сетях

Фролкина М.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Исследование коллективных эффектов в сетях методами компьютерного моделирования является новой, быстро развивающейся междисциплинарной областью с широким спектром вопросов, относящихся к различным физическим, биологическим и химическим явлениям. Особый интерес представляют процессы критического характера, интерпретируемые в общем случае как распространение возбуждений в сетях и задаваемые вероятностными правилами "активного" и "неактивного" состояний узлов. Критический характер процессов распространения активности с коллективными локальными взаимодействиями исследовался во многих работах, но внимание в этих работах обычно было сфокусировано на "пороге зажигания" – критическом значении отношения вероятности активации и деактивации узлов, превышение которого приводило к "активации" сети. Нам же интересовали бистабильность, спонтанные вибрации (СВ) и стохастический резонанс (СР) в сильно неоднородных сетях вблизи критичности.

В данной работе мы показываем, что такие явления могут наблюдаться в сильно неоднородных, "модульных" сетях. В качестве примера рассматривалась трехкластерная случайная сеть с линейной кинетикой распространения возбуждений, в которой два больших кластера (модуля) были связаны существенно меньшим кластером, игравшим роль "узкого горлышка" на пути перехода возбуждений из одного кластера в другой. Вблизи критического порога зажигания такая сеть действительно оказывается бистабильной и процесс "горения" сети характеризуется СВ, т.е. попеременной локализацией активности то в одном кластере-модуле, то в другом, с резкими случайными переходами между двумя этими состояниями. Нами показано, что в режиме СВ, распределение случайных времен перехода активности между двумя состояниями сети близко к экспоненциальному, с дисперсией порядка среднего значения. Далее, при наложении слабого периодического "сигнала", управляющего переходами между двумя состояниями сети, мы наблюдали явление СР с типичным для СР распределением времен переходов между состояниями, имеющим характерный "резонансный" пик на периоде управляющего сигнала.

Эти результаты показывают, что, в сетях модульного типа бистабильность, СВ и СР оказываются возможными даже при отсутствии кооперативных механизмов передачи активности.

Работа частично выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ХФ РАН #FFZE-2019-0016".

Влияние особенностей структуры некоторых изомеров фуллерена C₉₆ на распределение аддендов в их экзоэдральных производных

Герасимова Т.П., Бурганов Т.И., Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Фуллерен C₉₆ имеет 191840 изомер, среди которых 187 удовлетворяют правилу изолированных пентагонов (ПИП). Ранее было показано возможное существование по крайней мере 10 изомеров, но без надежной их структурной идентификации. Согласно результатам РСА, подтверждено существование только 6 изомеров: 3 (D_{3d}), 144 (C₁), 145 (C₁), 176 (C₂), 181 (C₂), 183 (D₂) [1,2]. Однако многие изначально нестабильные фуллерены могут стабилизироваться в виде различных производных. Так, недавно были получены рентгеноструктурные данные о структуре хлорпроизводных C₉₆Cl_{22/24/26} и трифторметильных производных C₉₆(CF₃)_{18/20}, которые были идентифицированы как два стабильных изомера 144 (C₁) и 181 (C₂) и шесть ранее не полученных в виде собственно фуллеренов изомера 94 (C₁), 127 (C₂), 129 (C₁), 143 (C₁), 146 (C_s) и 182 (C₂) [3,4].

Используя наш теоретический подход [5], впервые представлены детальные структуры молекул этих изомеров и показано распределение простых, двойных и делокализованных π-связей в них, согласованное с результатами DFT-расчетов. Показано, что нестабильность изученных фуллеренов обусловлена их локальными перенапряжениями. Продемонстрировано преимущественное присоединение аддендов в экзоэдральных производных к гексагонам с делокализованными π-связями в исходном изомере. Анализ особенностей в строении молекул фуллеренов может оказаться полезным для предсказания возможности их синтеза в виде производных и оценке их реакционной способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

1. Yang S.F. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8239.
2. Yang H. et al. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 2792.
3. Tamm N.B. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 2092.
4. Tamm N.B. et al. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 17866.
5. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 3760.

Синтез гидрида титана методом СВС

Черезов Н.П., Петров Е.В.
ИСМАН, Черногловка

Присутствие водорода в металле до недавнего времени считалось вредной примесью, которая приводит к водородному охрупчиванию. С момента изучения механизмов взаимодействия металла с водородом появились новые области применения гидридов. В частности, гидрид титана используется как источник чистого водорода и замедлителей нейтронов в ядерной энергетике, а также в качестве материалов в порошковой металлургии для получения сплавов. К тому же водород может быть добавлен для измельчения пластичных металлов, после чего удаляется из материала при отжиге в вакуумной печи. Получение гидридов титана самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) отличается от других методов кратковременностью протекания процесса, при котором для поддержания требуемой температуры материала используется тепло собственной экзотермической реакции.

По технологии разработанной в ИСМАН для получения гидрида титана используется относительно дешевый и чистый губчатый титан размером частиц от 5 до 15 мм, марки ТГ-100. Титан размещают в газопроницаемом стакане, который помещают в реактор, герметизируют и продувают водородом в течении 5 минут для удаления воздуха. Далее создается давление водорода до 3 МПа (30 атм). Инициирование реакции осуществляется локальным нагревом титана нихромовой спиралью. При прохождении волны горения (температура разложения 400-850 °С) давление в реакторе падает и подается дополнительный водород для поддержания давления не менее 1 МПа. После прохождения реакции гидрирования производится охлаждение в атмосфере водорода. В результате конечный продукт представляет собой пористую хрупкую массу с содержанием водорода 4,02 масс. %, которая при необходимости легко измельчается в шаровой мельнице до необходимой дисперсности. По данным рентгенофазового анализа продукт синтеза представляет собой однофазный δ -гидрид титана с тетрагональной решеткой, соответствующий формуле $TiH_{1,92}$. Из-за различных удельных объемов титана и гидрида титана на поверхности губки формируется пористый слой со следами растрескивания.

Для достижения комплекса свойств таких как: плотность, близкая к теоретической; высокое содержание водорода и относительно низкое содержание примесей в конечном продукте, в сочетании с экономичностью и простотой технологии делает метод СВС наиболее оптимальным для получения гидридов.

Влияние воды на процесс самоконденсации этанола в присутствии медьсодержащих катализаторов

Чистякова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

В ходе исследования процесса прямого превращения этанола в линейные α -спирты (бутанол-1, гексанол-1, октанол-1) установлено, что в присутствии катализатора $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 275°C за первые 1.5 часа реакции селективность образования 1-бутанола достигает максимума, равного 90%.

Сопутствующим продуктом превращения этанола в 1-бутанол является вода. Ее содержание в реакционной смеси увеличивается пропорционально времени реакции. Одним из наиболее вероятных маршрутов хемосорбции этанола на катализаторе $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является взаимодействие нуклеофильного центра (атом кислорода) с кислотными центрами носителя. Однако, известно, что вода также интенсивно взаимодействует с поверхностью оксида алюминия. Таким образом, накопление воды в реакционной массе может приводить за 5-6 ч реакции при температуре 275°C к заполнению поверхности оксида алюминия молекулами воды, что, в свою очередь, ингибирует превращение этанола.

Впервые продемонстрирована возможность увеличения селективности образования α -спиртов до 96% путем использования абсолютного этанола в качестве реагента.

Было изучено влияние воды на кислотные свойства катализатора. Проведенные тесты по ТПД аммиака для исходного катализатора и катализатора, контактировавшего с водой и прокаленного при различных температурах подтверждают, что при температуре реакции 275°C вода может хемосорбироваться поверхностью катализатора с практически полной блокировкой кислотных центров поверхности.

Продемонстрирована возможность увеличения конверсии этанола в полтора раза с 31 до 47% при сохранении высокой селективности образования 1-бутанола $\sim 80\%$ путём добавления в реактор карбоната калия для связывания образующейся воды.

Показано, что прокалка катализатора при температуре 500°C позволяет восстановить кислотность поверхности катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Способы получения 1,4-бутандиола

Шаповалова О.В., Дюбанов М.В., Трезгер Ю.А.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

В настоящее время в России отсутствует производство 1,4-бутандиола. Известно, что основной объем потребляемого 1,4-бутандиола в России приходится на производство полиуретанов. Российский рынок испытывает дефицит данного продукта и его производных, так как объем закупок у импортных производителей не удовлетворяет полностью спрос на внутреннем рынке [1].

На данный момент существует несколько методов синтеза 1,4-бутандиола (рис.2), среди которых наиболее известны следующие:

1. Каталитическое гидрирование эфиров дикарбоновых кислот (например, диэтилмалеата или диалкилсукцината);
2. Каталитическое гидрирование малеиновой кислоты;
3. Каталитическое гидрирование малеинового или янтарного ангидрида;
4. Каталитическое гидрирование 1,4-бутиндиола;

Следует отметить, что существуют и другие, менее распространенные методы синтеза 1,4-бутандиола, а именно:

- каталитическое гидрирование фурановых соединений, в частности ТГФ;
- гидролиз ацетаталкандиола;
- каталитическое гидрирование гамма-бутиролактона;
- каталитическое восстановление 1,3-бутадиендиоксида;
- гидролиз с последующим каталитическим гидрированием диацетоксибутена;
- гидрирование дибутиловых эфиров бутендиовой кислоты;
- каталитическим взаимодействием этилена с 3-этилалюминием с последующим окислением и гидролизом.

Выбор технологии производства любого химического продукта определяется совокупностью факторов: доступностью и стоимостью сырья, масштабом производства, безопасностью процесса, требованиями к качеству продукта, экологической чистотой технологии и др. Мировая практика свидетельствует, что те или иные технологии химических соединений, с учетом региональных условий, зачастую продолжают жить и развиваться вопреки мировому тренду [2].

Список литературы:

1. Балов А. Бутандиол и его производные // The Chemical Journal. – 2011. – Сентябрь – С. 46–49.
2. Ким С. Бутандиол: от классики до биотехнологий // The Chemical Journal. – 2014. – Март. – С. 42 – 45.

Исследование свойств материалов на основе углеродных наноструктур

Шаповалова О.В.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

На военных базах и арсеналах Министерства обороны Российской Федерации находится большое количество боеприпасов с истекшим сроком хранения. Хранение таких боеприпасов требует значительных затрат, большого количества обслуживающего персонала и повышенную опасность в местах хранения. Все это обуславливает необходимость их обезвреживания. По оценкам независимых экспертов, поток утилизируемых взрывчатых веществ (далее – ВВ) в России составляет $\sim 10^7$ тонн в год. В то же время, поток ВВ, пригодных для синтеза наноструктурированного материала, составляет порядка $3 \cdot 10^5$ кг/сут.

Утилизация взрывчатых веществ (ВВ) и боеприпасов является сложной технической и экономической проблемой, она требует комплексного решения многих задач, главными из которых являются задачи создания безопасных технологий по извлечению ВВ из боеприпасов и их вторичной переработке.

Наиболее прогрессивным направлением утилизации ВВ является их применение для получения детонационной шихты, содержащей углеродные наноструктурированные объекты.

Углеродные нанотрубки неизбежно содержат углеродистые примеси (например, аморфный углерод и углеродные наночастицы) и частицы катализатора (например, катализаторы переходных металлов и носитель катализатора). Такие примеси мешают полной демонстрации первозданных свойств и применения УНТ в области композитов, накопителей энергии, для углеродной электроники.

Поэтому высокоэффективная очистка УНТ наиболее важна. Ключ к успеху удаления примесей заключается в использовании различий физических/химических свойств между УНТ и примесями.

В ходе работы были изучены модельные углеродные наноструктуры, а именно углеродные нанотрубки (УНТ), способы их очистки и применения в композиционных материалах.

Исследование процесса получения дихлорбензолов и их разделения

Шаповалова О.В., Дюбанов М.В., Шиянова К.М., Трегер Ю.А.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Монохлорбензол, о-дихлорбензол и п-дихлорбензол находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Орто-дихлорбензол является химическим полупродуктом, используемым в основном для производства 3,4-дихлоранидина в США, Южной Америке и Западной Европе, и промежуточным продуктом для производства гербицидов в Японии. Основные варианты использования пара-дихлорбензола в мире: в составе дезодорантов воздуха в помещениях, в качестве сырья для полифениленсульфидных смол и средств защиты от насекомых.

В настоящее время в России складывается ситуация с дефицитом сырья для производства отвердителя «Диамет-Х», используемого при создании корпусов ракетных двигателей. Исходным сырьем для получения этого продукта являются хлорбензол и орто-дихлорбензол. Для обеспечения выработки отвердителя «Диамет-Х» в объеме 200 тонн в год необходимо до 500 т/год хлорбензола и 10 т/год орто-дихлорбензола.

В связи с этим возникла необходимость получения надежных исследовательских данных по параметрам процесса хлорирования бензола и хлорбензола, а также в разработке научных основ процесса выделения о-ДХБ и п-ДХБ из реакционной смеси.

Основной способ получения ДХБ заключается в хлорировании хлорбензола (или бензола) газообразным хлором в присутствии катализатора [1] (уравнения 1 – 4):



В первую очередь образуется хлорбензол (уравнение 1). Когда степень превращения бензола достигает 20 %, хлорбензол начинает реагировать с газообразным хлором с образованием смеси орто-, мета- и пара- ДХБ, а также трихлорбензолов (уравнения 2 – 5). Скорость образования ДХБ изменяется в зависимости от концентрации хлорбензола в реакционном растворе. По мере ее увеличения растет и скорость реакций образования изомеров ДХБ. При образовании ДХБ преобладают пара- и орто-изомеры, соотношение которых может регулироваться различными технологическими приемами.

Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швец В.Ф. Селективное получение парадихлорбензола (часть 1). // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 3. – С. 9 – 16.

Супрамолекулярные комплексы включения нифедипина с глицирризиновой кислотой

Шлотгауэр А.А., Мастова А. В., Селютина О. Ю., Поляков Н. Э.
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Глицирризиновая кислота (ГК) - тритерпеновый гликозид из экстракта корня солодки. Благодаря широкому спектру биологической активности и способности к самоассоциации и комплексообразованию с различными гидрофобными молекулами лекарств, ГК является перспективным агентом для доставки лекарственных препаратов [1,2]. Известно, что процесс самоассоциации ГК сильно зависит от рН раствора. ГК имеет три кислотных группы, с константами диссоциации: $pK_{a1} = 3.98$ $pK_{a2} = 4.62$ $pK_{a3} = 5.17$. При депротонировании существенно изменяется критическая концентрация мицеллообразования ГК. Можно предположить, что степень диссоциации ГК будет влиять также и на её комплексообразование с лекарственными препаратами. Данное предположение было проверено методами UV-Vis оптической и ЯМР-спектроскопии на примере комплексов с известным блокатором кальциевых рецепторов нифедипином [3]. Были изучены образцы с различными значениями рН раствора: 3.8; 4.2; 5.0; 6.1, что соответствует протонированной, частично депротонированной и полностью депротонированной форме ГК. Были получены и проанализированы зависимости оптической плотности растворов нифедипина и спектры ЯМР от концентрации ГК. Также методом ЯМР были измерены коэффициенты диффузии для комплексов нифедипина с ГК при данных значениях рН. Было обнаружено, что комплексы нифедипина с ГК существуют и стабильны во всем диапазоне рН среды, при этом происходит нелинейное изменение коэффициента диффузии комплексов в зависимости от рН, что может означать изменение структуры комплексов при частичной и полной диссоциации ГК. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-1580.2021.1.3 и РФФИ № 20-33-70019.

1. Selyutina O.Yu., Polyakov N.E. Glycyrrhizic acid as a multifunctional drug carrier – from physicochemical properties to biomedical applications: a modern insight on the ancient drug. *Int. J. Pharm.* 2019, 559, 271–279.
2. Glazachev Yu.I., Schlotgauer A.A., Timoshnikov V. A., Kononova P.A., Selyutina O.Yu., Shelepova E.A., Zelikman M.V., Khvostov M.V., Polyakov N.E., Effect of glycyrrhizic acid and arabinogalactan on penetration kinetics of potential sensitive probe into rat thymocytes. *The Journal of Membrane Biology*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s00232-020-00132-3>
3. Selyutina O.Yu., Mastova A.V., Shelepova E.A., Polyakov N.E., pH-Sensitive Glycyrrhizin Based Vesicles for Nifedipine Delivery, *Molecules*, 26 (5), 1270 (2021), doi: 10.3390/molecules26051270

Металл-полимерные гибридные материалы на основе наночастиц платины

Шпольвинд Н.А., Назаров А.И., Копнов А.Ю., Долгова А.А., Аржакова О.В.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

В последние годы перспективным направлением современной науки является разработка методов получения полимерных материалов, включающих наночастицы благородных металлов. Такие материалы способны предотвращать развитие бактерий, вирусов и грибов, обладают спектральными и сенсорными свойствами, а также могут быть использованы в качестве катализаторов различных реакций.

Разработаны методы получения металл-полимерных гибридных материалов на основе мезопористых полимерных матриц, полученных при деформировании полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в присутствии физически активных жидких сред по механизму межкристаллитного крейзинга. Методом влажного пассивного импрегнирования в полученные стабильные мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП введены ионы платины из ее растворимых комплексов.

Проведено восстановление ионов платины до ноль-валентной платины методом *in situ* в полимерной матрице как в микрореакторе. В работе использовали классические восстановители (боргидрид натрия), а также механохимические методы синтеза ноль-валентной платины. Методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что наночастицы платины со средним размером 10 нм равномерно распределены в объеме полимерной матрицы и имеют сферическую форму.

Установлено, что полученные металл-полимерные гибридные материалы обладают бактерицидными свойствами по отношению к грам-положительным и грам-отрицательным бактериям. Изучены спектральные характеристики гибридных материалов с наночастицами платины. Показано, что данные материалы являются эффективными сенсорами на различные органические и неорганические вещества, что представляет интерес для использования их в катализе и в современной высокотехнологичной медицине.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00178.

Синтез и исследование нанесенных катализаторов на основе алюминатов кальция С12А7

Шуваракова Е.И.¹, Бедило А.Ф.¹, Трегубова К.В.², Кенжун Р.М.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГТУ, Новосибирск

Уникальные химические и электрофизические свойства майенита были открыты и исследованы в многочисленных работах группы Н. Hosono [1, 2]. Эти соединения содержат стабильный катионный каркас $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и подвижную анионную подрешетку 4X^- . Свойства получаемых материалов можно варьировать в широком диапазоне заменой анионов X^- . Особый интерес вызывают материалы, содержащие в своем составе активные радикальные формы кислорода O^- и O_2^- , которые могут выступать в качестве поставщика реакционноспособных форм кислорода для химических и каталитических реакций окисления [2].

Для синтеза майенита в водной среде, использовали смеси высокодисперсных гидроксидов алюминия и кальция в качестве прекурсоров. Затем полученную смесь сушили при температуре 110 °С и прокаливали на воздухе при 600 °С. Такая методика дает возможность получить материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около 80 м²/г.

Образцы с нанесенными металлами (Pd, V, Fe, Ni, Cu, Ag) готовили методом пропитки по влагоемкости. Образцы майенита, прокаленного при 600 °С, пропитывали рассчитанным количеством раствора соответствующей соли, сушили при температуре 110 °С и прокаливали при 600 °С.

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в реакции окисления СО в условиях, близких к условиям работы дизельных двигателей. Газовая смесь содержала 0,15 об.% СО, 14 об.% О₂, 0,01 об.% NO, 5 об.% воды в азоте. Скорость потока составляла 0,3 л/мин. При этом проводилось несколько испытаний с постепенным повышением температуры реакции от 50 °С до температуры 320 °С (серии 1 и 2), 600 °С (серии 3 и 4) и 800 °С (серии 5 и 6).

Образцы С12А7 без нанесенных металлов не проявили существенной каталитической активности в реакции окисления СО. Нанесение палладия и увеличение концентрации с 0,3 до 1 мас.% приводит росту каталитической активности и снижению Т50.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-03-00834 А

1. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, N. Hosono, *Nature* 2002, **419**, 462-465.
2. K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, N. Hosono, *J. Am. Chem. Soc* 2002, **124**, 738-739.

Активность Pd-Cu катализаторов, нанесенных на модифицированный оксидами металлов IIa группы Al_2O_3 , в превращении этанола в бутанол-1.

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Чистяков А.В.², Чистякова П.А.², Цодиков М.В.²

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

В настоящей работе были синтезированы биметаллические композиты Pd-Cu/ MO_x - Al_2O_3 (M=Mg, Ca, Sr и Ba) и Pd-Cu/ Al_2O_3 и изучено влияние промотирования носителя металлами IIa группы на эффективность катализаторов конверсии этанола в бутанол-1, а также в эфиры – основной побочный продукт. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ЭДА, ААС и ТПД- NH_3 . Активность композитов измерена в стандартных условиях (275 °С, 2 ч, 25 мл C_2H_5OH (сверхкритика), 2 г катализатора).

В ходе работы было установлено, что активность по бутанолу-1 для всех систем оказалась практически одинаковой, однако, активность по эфирам, в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/ Al_2O_3 катализатором, уменьшилась в 14-20 раз. Активность по эфирам коррелирует с данными по кислотности образцов и изменяется в ряду Pd-Cu/MgO- Al_2O_3 > Pd-Cu/CaO- Al_2O_3 > Pd-Cu/SrO- Al_2O_3 > Pd-Cu/BaO- Al_2O_3 . Было установлено, что при уменьшении кислотности систем уменьшается скорость образования эфиров.

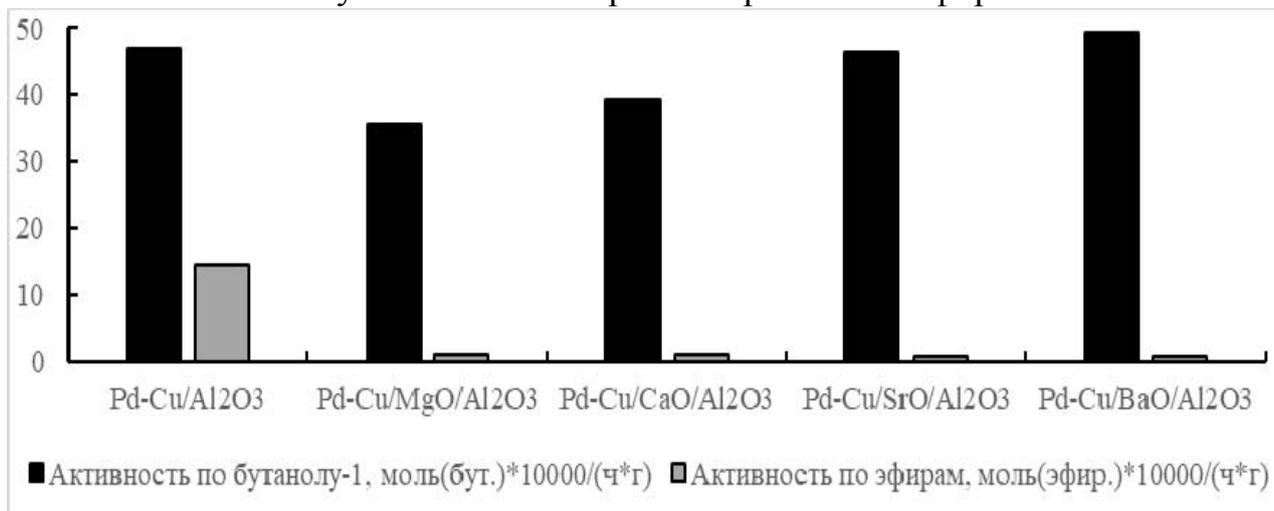


Рис.1 Активность систем Pd-Cu/ MO_x - Al_2O_3 и Pd-Cu/ Al_2O_3 в конверсии этанола в бутанол-1 и эфиры.

Данная корреляция обусловлена тем, что образование эфиров с высокой скоростью преимущественно идет на кислотных центрах Льюиса, таким образом, за счет снижения количества таких центров, селективность катализаторов по бутанолу-1 возросла при переходе от Pd-Cu/MgO- Al_2O_3 к Pd-Cu/BaO- Al_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-33-90011).

Композиционные сорбенты для очистки жидких сред от загрязнений

Горшенёв В.Н., Колесов В.В., Яковлева М.А.
ИБХФ РАН, Москва

Нарушение биологического равновесия в природе в результате деятельности химических предприятий, аварий на промышленных объектах вызывают необходимость создавать сорбционные материалы для очистки жидких сред от загрязнений: нефтезагрязнениями, радионуклеидами, тяжёлыми металлами, химическими и биологическими соединениями опасными для жизнедеятельности живых организмов. Для создания композиционных сорбентов применяли термопластичные полимеры: полиэтилен (ПЭ), пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ), низкомолекулярный кремнийорганический каучук (СКТН-А). В качестве наполнителей образцов полимерных материалов применяли интеркалированный кислотами графит (МГ), терморасширенный графит (ТРГ), и ряд наполнителей, которые относятся к классу сорбентов: активированный уголь, лигнин, цеолит и другие. Известными методами переработки пластмасс проведено смешение полимеров с наполнителями в виде гранул. Для получения пористых полимерных композиций использовали свойство графитов (МГ) расширяться в полимерных термопластичных матрицах с газовыделениями. Пористые сорбционные композиты на основе растворимых в хлороформе полимеров получали смешением компонентов в ультразвуковом поле и СВЧ-нагревом. При таких условиях смешения из нижнего слоя смеси, полученной в УЗ-поле, происходил выброс смешанной композиции через верхний слой воды. Выброс композита происходил за счёт низкой температуры кипения хлороформа по сравнению с водой. На рис.1 представлены результаты терморасширения гранулы из СКТН с (МГ), (ТРГ) и кипения образца из поли-3-гидроксibuтирата в хлороформе с фталоцианиновым красителем при действии микроволнового излучения СВЧ-печи. Изготовленные различными способами композиционные сорбенты тестировали на модельных образцах, загрязнённых жидкостей вредными веществами.

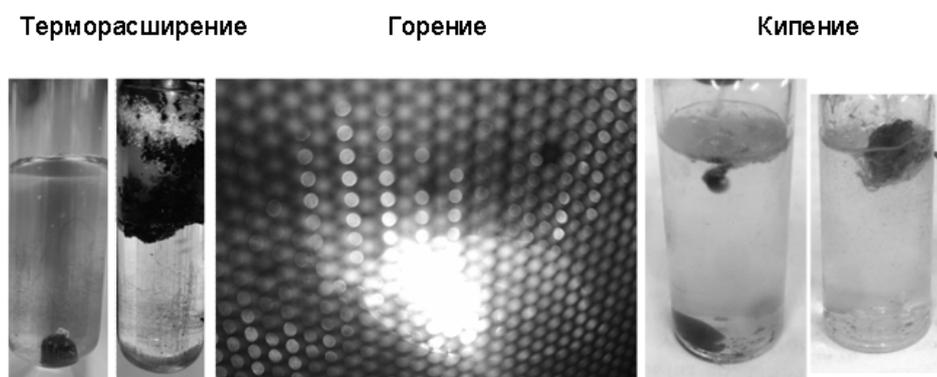


Рис. 1. Терморасширенные гранулы из СКТН с (МГ) и (ТРГ) и кипение образца из поли-3-гидроксibuтирата в хлороформе с фталоцианиновым красителем при действии микроволнового излучения СВЧ-печи.

Эффекты терморасширения, горения и кипения электропроводящих образцов материалов при взаимодействии с СВЧ-излучением

Горшенёв В.Н., Яковлева М.А., Колесов В.В.
ИБХФ РАН, Москва

С целью получения пористых композиций для тканевой инженерии и электропроводящих композитов для электротехнических приложений проведены исследования по взаимодействию образцов в жидкой и твёрдой фазах с СВЧ-излучением. Три экспериментальные схемы смешения суспензий применяли в работе. По первой схеме коллоидные суспензии диспергировали в ультразвуковом поле и удаляли жидкие фазы СВЧ-нагревом. По второй схеме ультразвуковым диспергированием готовили эмульсию жидкости с меньшей температурой кипения, содержащую полимерный компонент и коллоидные частицы. В результате СВЧ-нагрева из жидкости вылетали смешанные продукты в твёрдой фазе. По третьей схеме подготавливали конструкцию из нижнего слоя смешанных в УЗ-поле коллоидных суспензий и наслаивали на нижний слой верхний слой жидкости с большей температурой кипения и меньшим дипольным моментом. В результате СВЧ нагрева смешанные продукты вылетали на поверхность верхнего слоя. Синтезированные по трём схемам образцы материалов исследовали методами микроскопии, теплофизическими и спектроскопии.

Электропроводящие полимерграфитовые композиты на основе термопластичных полимеров, модифицированных кислотами графитов (МГ), терморасширенных графитов (ТРГ) с различной величиной электрической проводимости помещали в СВЧ-печь на диэлектрическую подложку и регистрировали эффект начала горения образцов. Установлено, что с увеличением проводимости образцов происходит перераспределение величин отражения, поглощения и пропускания СВЧ – энергии при взаимодействии образцов с СВЧ- излучением. Результат быстрых разогревов вспененных образцов за счёт терморасширения (МГ) в полимерных матрицах подтверждает, что вспененные композиции более эффективно взаимодействуют с ЭМИ СВЧ – печи. Токопроводящая саженаполненная бумага, образцы бумаг, полимеров, обработанных коллоидно-графитовыми суспензиями в результате СВЧ-нагрева загорались на воздухе через 3-5 секунд. В ампулах, в без кислородной атмосфере, протекал процесс карбонизации. Применение коллоидно-графитовых суспензий для придания отходам электропроводящих свойств с последующим СВЧ-нагревом может ускорить их утилизацию. Микроволновой нагрев может применяться для смешения термодинамически не смешиваемых компонентов и получения композитов с новыми функциональными свойствами.

Subscribe Today

Don't miss another topically focused technical review.

It's **free** to sign up for a print or digital subscription of *Material Matters*™.

- Advances in cutting-edge materials
- Technical reviews on emerging technology from leading scientists
- Peer-recommended materials with application notes
- Product and service recommendations



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

To view the library of past issues or to subscribe, visit SigmaAldrich.com/materialmatters

© 2019 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Merck and the Merck logo are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. All other trademarks are the property of their respective owners. Detailed information on trademarks is available at a publicly accessible resource.

Sigma-Aldrich
Lab Materials & Supplies



**Время движется вперёд,
наш уровень сервиса - тоже!**

В 2015 году компания Sigma-Aldrich стала частью Life Science подразделения компании Merck.

Life Science подразделение компании Merck объединило в себе продукты и услуги мирового класса, инновационные возможности и исключительный талант компаний Merck Millipore и Sigma-Aldrich, став одним из мировых лидеров направления Life Science.

**Мы поддерживаем
отечественную науку и
предоставляем скидку до 30%
держателям грантов, выделяемых
на проведение научных исследований**

При заказе просим вас
ссылаться на код или
наименование проекта

Пришлите запрос на
ruorder@merckgroup.com,
в теме письма укажите
"Грант" и получите
скидку до 30%

MERCK

Печать офсетная. Тираж 250 экз.
Зак. 757

ООО Издательство «ДОБЛЕСТЬ»
111123, г. Москва, Электродный проезд, 8а, оф. 17