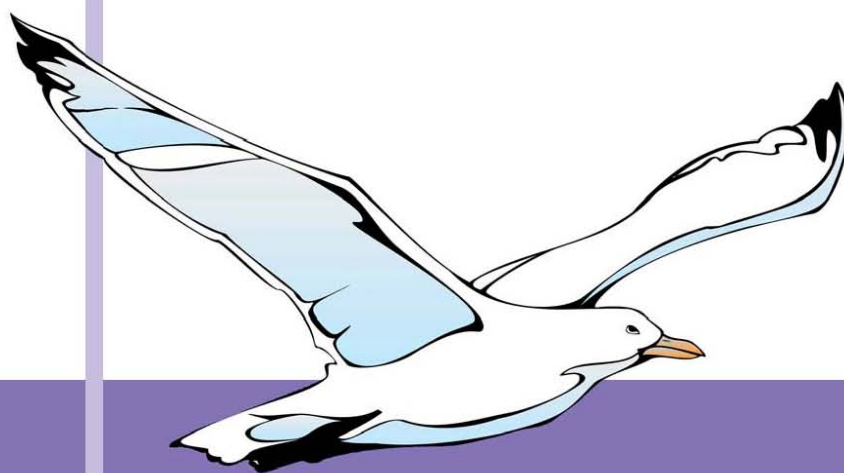


ТУАПСЕ 2019

Современная химическая физика

XXXI Симпозиум



сборник
тезисов

16 - 25 сентября 2019 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXI СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

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

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

Спасибо всем, кто принял участие в XXXI 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

НП «Центр диагностики наноструктур и наноматериалов»

ОРГКОМИТЕТ

Председатель оргкомитета	проф. Шуб Б.Р.
Сопредседатель оргкомитета	проф. Корчак В.Н.
Председатель программного комитета	акад. Бучаченко А.Л.
Зам. председателя программного комитета	чл.-корр. Озерин С.А.

Члены программного комитета

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
чл.-корр. 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.
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

16 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Заезд участников. Регистрация.

17 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Васютинский Олег Святославович** "Ориентация спиновых и орбитальных моментов атомов, образующихся при фотолизе многоатомных молекул"

11.10 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Лазерное электродиспергирование или химический синтез наноструктурированных катализаторов?"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика, биофотоника, нанобиология,

Ведущий: академик Бучаченко А.Л.

15.00 **Немухин Александр Владимирович** "Молекулярное моделирование ферментативных систем мозга человека"

15.40 **Стовбун Сергей Витальевич** "Эффект неспецифического ингибирования каталитической активности β -подобных полимераз короткими полинуклеотидами"

16.00 **Хренова Мария Григорьевна** "Структурообразующие мотивы катионов магния и цинка в белках: расчёты констант комплексообразования"

16.15 **Местергази Михаил Георгиевич** "Спектрально-кинетические характеристики комплекса бискарбоцианинового красителя с сывороточным альбумином"

16.30 **Лаврик Николай Львович** "Метод "сканирующей диафрагмы" для определения Эффекта Внутреннего Фильтра первого рода для стандартных флуориметров"

16.45 **Семенова Ирина Владимировна** "Особенности реакции клеток пациентов с солидными опухолями на фотодинамическое воздействие"

17.00 Душкин Александр Валерьевич "Повышение эффективности лекарственных средств путем включения их молекул в механохимически синтезированные системы доставки, сформированные растительными метаболитами "

17.15 Евсеенко Вероника Ивановна "Применение супрамолекулярных комплексов тебуконазола как систем доставки его молекул для инновационных средств защиты злаковых культур"

18 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Чернозатонский Л.А.

9.00 Долматов Валерий Юрьевич "Теория и практика детонационного синтеза наноалмаза, его свойства и использование"

9.40 Возняковский Алексей Александрович "Исследование твердости и теплопроводности алюминиевого композита с графеновыми наноструктурами"

9.55 Демин Виктор Александрович "Пьезоэлектричество в наносетках из графена и нитрида бора"

10.10 Перерыв

10.20 Долматов Валерий Юрьевич "Разработка технологии получения детонационных наноалмазов подрывом тетрила и его бинарных зарядов"

10.40 Квашнин Дмитрий Геннадьевич "Эволюционный алгоритм USPEX для предсказания образования двумерных материалов на подложках различного состава"

10.55 Васильев Андрей Александрович "Синтез и исследование пористых нанокомпозитов на основе ИК-пирилизированного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co"

11.10 Юхин Юрий Михайлович "Получение висмута и его соединений нанодисперсного диапазона для техники и медицины"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Кожевин В.М.

16.00 Стовбун Сергей Витальевич "Дрейфовый механизм формирования металлических нанопроволочек в жидком гелии"

16.30 Маковийчук Мирослав Иванович "Дефектно-примесная фликкер-шумовая спектроскопия низкоразмерных кремниевых структур"

16.45 Тверьянович Юрий Станиславович "Свойства пленочных материалов на основе Ag_2Se "

17.00 Титков Александр Игоревич "Исследование токопроводящих элементов, сформированных термическим и лазерным спеканием чернил на основе наночастиц Cu/Ag со структурой ядро-оболочка"

17.15 Перерыв

17.25 Гатин Андрей Константинович "Размерный эффект в адсорбции водорода на поверхности золотых наночастиц"

17.40 Маматкулов Михаил Игоревич "Теоретическое исследование сегрегации Pd на поверхности наночастиц PdAu при взаимодействии с адсорбатом"

17.55 Верная Ольга Ивановна "Гибридные системы контролируемого высвобождения на основе антибактериальных препаратов диоксида и гентамицина, наночастиц металлов и биополимерных матриц"

18.10 Поповецкий Павел Сергеевич "Влияние состава смеси ионный/неионный ПАВ на характеристики наночастиц, получаемых при микроэмульсионном синтезе"

19 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

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

1. Астафьев Артём Александрович "Синтез флуоресцентных углеродных точек в высокоинтенсивном поле фемтосекундных лазерных импульсов"

2. Бучельников Анатолий Сергеевич "Агрегация фуллерена C_{60} в водном растворе, индуцированная алкалоидом берберинном"

3. Васильев Андрей Александрович "Синтез высокопористых металл-углеродных нанокомпозитов на основе биметаллических наночастиц Co-Ru "

4. Вдовиченко Артём Юрьевич "Диэлектрические и газочувствительные свойства нанокомпозитов ППК- Ag "

5. Войташ Анна Александровна "Исследования сорбционной способности терморасширенного графита на основе соединений соинтеркалирования графита"

6. Волков Владимир Тимофеевич "Рост "благородных" нанопроволок висмута"

7. Гак Владимир Юрьевич "Влияние фотоактивации на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек InP@ZnS "

8. **Гомозова Софья Сергеевна, Тарара Алексей Юрьевич** "Определение микроэлементного состава и активности ферментов в растениях риса, обработанных УДП меди и кобальта"
9. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Эффект гигантского магнитного импеданса в ферромагнитном проводе с умеренной частотой возбуждающего сигнала"
10. **Давыдова Алина Александровна** "Исследование углеродных наночастиц на основе соединений соинтеркалирования нитрата графита и терморасширенного графита"
11. **Епишев Всеволод Владимирович** "Определение серебра в гибридной наносистеме "Серебро-Тиохолестерин""
12. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние концентрации наполнителя на ИК-спектры и топографию поверхности пленок ППК-CdS"
13. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние природы наполнителя на ИК-спектры полимерных нанокомпозитов на основе ППК и сульфидов"
14. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Исследование оптических свойств нанокомпозитов поли-пара-ксилилен - теллурид свинца"
15. **Зайцева Елена Сергеевна** "Анализ самосогласованного описания равновесных менисков и их размерной зависимости устойчивости в щелевидных порах"
16. **Ищенко Аркадий Владимирович** "Исследование микроструктуры Ni-Ce-Zr-O материалов синтезированных в сверхкритической среде методами просвечивающей электронной микроскопии"
17. **Карлова Дарья Львовна** "Гибридные композиты антибактериальных препаратов с наночастицами серебра и меди, включенные в желатиновые биополимерные матрицы: низкотемпературный синтез и свойства"
18. **Конобеева Наталия Николаевна** "Сенсорные свойства графена с металлическими наночастицами"
19. **Конобеева Наталия Николаевна** "Предельно короткие оптические импульсы в топологических изоляторах Кондо"
20. **Крутько Виктория Анатольевна** "Золь-гель синтез и люминесцентные свойства $\text{LaBWO}_6:\text{Yb,Er}$ "
21. **Кузнецова Дарья Александровна** "Комплексообразование гомологического ряда имидазолсодержащих амфифилов с природным полианионом - бычьим сывороточным альбумином"
22. **Овешников Леонид Николаевич** "Структура и магнитные свойства композитных пленок на основе поли-пара-ксилилена и антимолибдата марганца"
23. **Овешников Леонид Николаевич** "Проводимость нанокомпозитных пленок ППК-Ag на постоянном и переменном токе"
24. **Овешников Леонид Николаевич** "Структурные особенности и электрофизические свойства аморфных пленок арсенида кадмия"
25. **Петрова Наталья Сергеевна** "Разработка и апробация метода получения термоэлектрических чернил для 3D принтера на основе слоистых термоэлектриков $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ "

26. **Пирязев Алексей Андреевич** "Влияние алкильных боковых цепей и термического отжига на свойства тонкопленочных органических полевых транзисторов на основе производных перилендиимидов"
27. **Прокофьев Сергей Ильич** "Влияние температуры на тепловые осцилляции цепочки нановключений жидкого Pb на дислокации в Al матрице"
28. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Синтез TiO_x/Au наноструктурированных систем с заданными свойствами и локальная характеристика их электронной структуры"
29. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Электронное строение и адсорбционные свойства покрытий на основе никель-медных наночастиц"
30. **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Симметричные свойства детерминистических броуновских рэтчетов"
31. **Флакина Александра Михайловна** "Влияние давления на межслоевой зарядовый перенос и электронную структуру органического металла (BEDT-TTF) $4\text{MnBr}_4(\text{DCB})$ "
32. **Харитонов Василий Анатольевич** "Каталитические свойства двухкомпонентных покрытий на основе борорганических и платиновых наночастиц в реакции разложения аммиака"
33. **Харитонов Василий Анатольевич** "Влияние подложки на адсорбционные свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля"
34. **Шапалова Оксана Вячеславовна** "Синтез детонационных углеродных наноструктур для совершенствования перспективных композиционных материалов"
35. **Бутин Антон Владиславович** "Эффекты атомарной адсорбции на поверхности германена"
36. **Гапанович Михаил Вячеславович** "Особенности синтеза монозернистых кестеритных порошков при различных составах прекурсорной смеси"
37. **Ракитин Владимир Валерьевич** "Получение кестеритных пленок CZTS(Se) методом последовательного электрохимического осаждения слоев Cu, Zn, Sn на подложках стекло/Mo"
38. **Свиридова Лиана Николаевна** "Адсорбция комплексов кукурбит[7]урилы с катионами щелочных металлов на межфазной границе электрод/раствор"
39. **Терентьев Алексей Владимирович** "Специфическое взаимодействие аминокислот с π -электронами графитированной термической сажи"
40. **Айбуш Арсений Валерьевич** "Изменения в химической композиции липофусциновых гранул ретикулярного пигментного эпителия при фотоокислении: анализ в рамках В-CARS микроспектроскопии"
41. **Васютинский Олег Святославович** "Исследование анизотропной безызлучательной релаксации возбужденных состояний молекул NADH методом поляризационной спектроскопии с высоким временным разрешением"
42. **Проскуряков Иван Игоревич** "Радикал-триплетный механизм тушения триплетных состояний хлорофиллов при фотосинтезе"
43. **Веденкин Александр Сергеевич** "Возможность биodeградации синтетических полимеров личинками *Galleria mellonella*"

44. **Втюрина Дарья Николаевна** "Простейшие в микрофлоре ротовой полости и на поверхности лица человека"
45. **Куртикян Тигран Степанович** "Сравнительное ИК спектральное исследование реакций монооксида углерода с порфиринами железа и кобальта в аргонной матрице"
46. **Летута Сергей Николаевич** "Инактивация бактерий при фототермической генерации ударных акустических волн в растворах"
47. **Михалева Мария Геннадьевна** "Экспериментальное исследование процессов растворения различных видов целлюлоз в ионной жидкости"
48. **Ткачев Ярослав Владимирович** "Взаимодействие лиганд-связывающего домена андрогенового рецептора с галетероном и его новыми аналогами - потенциальными мультитаргетными лекарственными агентами"
49. **Ткачев Ярослав Владимирович** "Сравнительное моделирование взаимодействия фуллерена C₆₀ с арил-углеводородным рецептором человека"
50. **Андреев Сергей Михайлович** "Водный раствор фуллерена C₆₀ эффективно подавляет герпесвирусные инфекции"
51. **Максименко Ольга Олеговна** "Флуоресцентные красители для визуализации полилактидных наночастиц *in vitro* и *in vivo*: непростой выбор"
52. **Ляшенко Лариса Прохоровна** "Локальная структура высоко дефектных флюоритпроизводных R₂TiO₅ (R – Er, Tm, Yb, Lu)"
53. **Столярова Дина Юрьевна** "Особенности модификации монтмориллонита для наполнения электрореологических жидкостей"
54. **Столярова Дина Юрьевна** "Применение источника синхротронного излучения для исследования структуры модифицированных наполнителей электрореологических жидкостей"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

- 16.00 **Товбин Юрий Константинович** "Микроскопический анализ основ физико-химической механики и механо-химических процессов в твердых телах"
- 16.40 **Зайцева Елена Сергеевна** "Расчет поверхностного натяжения жидкость - пар в щелевидных порах"
- 16.55 **Саид-Галиев Эрнест Ефимович** "Структура и свойства гетерогенных моно - и биметаллических катализаторов, полученных в сверхкритическом диоксиде углерода"
- 17.10 **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** "Автокаталитическое удаление СО наносистемами с заданными граничными размерами"

20 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

9.00 **Игнатов Станислав Константинович** "Глобальная оптимизация структуры металлических кластеров и свойства их низколежащих изомеров"

9.40 **Андреев Родион Викторович** "Влияние ион-молекулярной ассоциации на структурную нежесткость ян-теллеровских ионов $C_6H_6^+$ и $C_6F_6^-$ "

9.55 **Белоголова Александра Максимовна** "Теоретическое и экспериментальное изучение сателлитных состояний C 1s ионизации CH_3I "

10.10 **Туровцев Владимир Владимирович** "Погрешности функционалов DFT при расчете полной электронной энергии"

10.25 **Завелев Денис Ефимович** "Изучение механизмов деоксигенации карбоновых кислот на Pt-Sn катализаторах методом функционала плотности"

Вечерняя сессия

кинетика и динамика химических реакций

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

16.00 **Шмидт Александр Федорович** "Дискриминация гипотез механизмов реакций кросс-сочетания на основании результатов исследования дифференциальной селективности"

16.20 **Магин Илья Маркович** "Роль ассоциации в хиральном катализе. Спиновая селективность и асимметрический синтез"

16.35 **Арутюнов Артём Владимирович** "Нестационарные процессы воспламенения и окисления легких алканов"

16.50 **Аникин Олег Викторович** "Высокорреакционные диенофилы в реакциях [4+2]-, [2+2]-, [2+2+2]-циклоприсоединения и енового синтеза: влияние высокого давления, температуры и растворителей"

17.05 **Орлов Юрий Димитриевич** "Термохимические свойства фениламинильных радикалов"

21 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

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

1. **Бессонова Наталья Павловна** "Специфика деформационного поведения термопластичного вулканизата на основе полипропилена и тройного этилен-пропилен-диенового сополимера"
2. **Богданова Ольга Игоревна** "Стабильность суспензий нанокристаллов α -хитина, полученных методом ТЕМПО-окисления"
3. **Жигарев Всеволод Александрович** "Синтез высокомолекулярного поли(1,1-диметилсилапентена-3) полимеризационным метатезисом на Ru-карбеновых комплексах"
4. **Иким Мария Ильинична** "Селективные сорбенты, содержащие краун-эфиры, для очистки сточных вод от ионов тяжелых и радиоактивных металлов"
5. **Калинина Ирина Георгиевна** "Особенности биодеструкции изоляции из поливинилхлорида на разных стадиях ее биообращения колонией микроскопического гриба *Aspergillus niger*"
6. **Кочева Людмила Сергеевна** "Синтез и характеристика полимеров на основе (2E)-3-(4-гидрокси-3-метокси)-2-фенилпропеновой кислоты "
7. **Кочервинский Валентин Валентинович** "О молекулярном допировании сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом производными порфирина"
8. **Кузнецов Никита Михайлович** "Электрореологические жидкости на основе биоразлагаемых материалов"
9. **Кузнецов Никита Михайлович** "Структура электрореологических жидкостей, наполненных слоистыми природными глинами"
10. **Маклакова Ирина Александровна** "Свойства композиционных материалов СВМПЭ/бор, полученных полимеризацией *in situ*"
11. **Митько Анастасия Сергеевна** "Эволюция морфологии островковых пленок поли-п-ксилилена, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности, в процессе роста"
12. **Новиков Иван Михайлович** "Новые индукторы хиральности на основе TADDOL и semi-TADDOL в Pd-катализируемых асимметрических реакциях"
13. **Рахимова Мария Аркадьевна** "Получение комплексов включения нитратов циклодекстринов и методы их анализа"
14. **Старчак Елена Евгеньевна** "Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтиленов: синтез и свойства"
15. **Бреславская Наталья Николаевна** "Энергетические и структурные аспекты правила пяти порядков Полинга"
16. **Громов Олег Игоревич** "Квантово-химический расчет констант сверхтонкого взаимодействия радикальных интермедиатов"
17. **Дохликова Надежда Владимировна** "DFT-моделирование адсорбции атомарного водорода на золото-никелевых наночастицах"
18. **Ересько Александр Борисович** "ЯМР ^1H и ^{13}C спектры конденсированных гетероциклических соединений с ядром 1,2-дiazепина: эксперимент и DFT моделирование"

19. **Игнатов Станислав Константинович** "Адсорбционные и каталитические свойства биметаллических кластеров $M_{n-m}X_m$, $n = 13-15$, $m = 1-3$, $M = Pt, Rh$, $X = Rh, Pt, Ni, Ru, Pd$ "
20. **Ковальчукова Ольга Владимировна** "Таутомерные и ионные превращения некоторых азопроизводных флороглюцина"
21. **Михайлова Татьяна Юрьевна** "Роль доменной структуры при определении термодинамических свойств сегнетоэлектриков (СЭ) типа KH_2PO_4 (KDP)"
22. **Радченко Даниил Павлович** "Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозитов на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Co и Ni-Fe"
23. **Туровский Николай Антонович** "Конформационная подвижность и ИК-спектры трет-бутиловых пероксиэфиров карбоновых кислот. Молекулярное моделирование"
24. **Хренова Мария Григорьевна** "Оптимизация методики расчета каталитических параметров реакции гидролиза цефалоспориновых соединений в активном центре металло-бета-лактамазы"
25. **Большова Татьяна Анатольевна** "Измерение ионного состава пламени метана методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии"
26. **Большова Татьяна Анатольевна** "Сокращенная кинетическая модель ингибирования горения метилметакрилата триметилфосфатом"
27. **Голубев Владимир Константинович** "Физико-химические, молекулярные и детонационные свойства нитропроизводных биурета и карбамида"
28. **Голубев Владимир Константинович** "Молекулярные свойства и энергетические возможности фуразанотетразиндиоксида, тетразинотетразинтетраоксида и динитробензотетразиндиоксида"
29. **Зюзин Игорь Николаевич** "Стандартные энтальпии образования и энергетические возможности N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминов"
30. **Иванцов Артем Николаевич** "Затухание ударных волн в термитных смесях"
31. **Калинин Александр Петрович** "Воспламенение смесей водород - углеводород (C_1-C_6) - воздух над поверхностью палладия при давлениях 1 - 2 АТМ"
32. **Калинин Александр Петрович** "Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволочками при низком давлении"
33. **Калинин Александр Петрович** "Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки"
34. **Кислов Владимир Михайлович** "Конверсия смол газификации древесины в горючий газ методом парциального окисления воздухом"
35. **Медведев Сергей Павлович** "Генерация ударной волны при взрыве сферического заряда КВВ в цилиндрическом канале"

36. **Минаев Кирилл Олегович** "Эволюция пограничного слоя и температурного поля в ударных трубах"
37. **Назарова Нина Владимировна** "Инициирование воспламенения водородо-кислородных смесей поверхностью кварцевого реактора, предварительно активированной пламенем"
38. **Подлесный Дмитрий Николаевич** "Конверсия углеводородных жидкостей в режиме фильтрационного горения"
39. **Подлесный Дмитрий Николаевич** "Воспламенение и горение пористых горючих сред при естественной фильтрации газообразного окислителя"
40. **Терновая Ольга Николаевна** "Численное моделирование релаксации предварительно колебательно-возбуждённой СО во фронте ударной волны"
41. **Цветков Максим Вадимович** "Газификация сланцевой пыли в режиме фильтрационного горения"
42. **Цветкова Юлия Юрьевна** "Шлакуемость и температуры плавления золы осадка сточных вод"
43. **Цветкова Юлия Юрьевна** "Термодинамический анализ массопереноса редких металлов в условиях волны фильтрационного горения"
44. **Карелин Александр Иосафович** "Спектроскопический эффект поляризации молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ Н-связью в нафине"
45. **Лаврик Николай Львович** "Изучение донорно-акцепторных взаимодействий производных 1,2,4- триазола методом ИК спектроскопии"
46. **Шумова Валерия Валерьевна** "Термофорез в плазме с пылевыми структурами"
47. **Зарипов Руслан Булатович** "Особенности применения последовательности КПИГ для определения времен фазовой релаксации"
48. **Чапышев Сергей Викторович** "Влияние тяжелых атомов брома на магнитную анизотропию триплетных фенилнитренов"
49. **Королев Дмитрий Владимирович** "Синтез наночастиц коллоидного золота для биомедицинского применения"
50. **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Абсорбция газовых выбросов опытной установки производства хлоропренового каучука"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, высокомолекулярные соединения
Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

16.00 **Бакиров Артем Вадимович** "Применение методов рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользящем луче для исследования ультратонких пленок на поверхности раздела фаз"

16.20 **Кочервинский Валентин Валентинович** "О влиянии полиморфизма в сополимере винилиденфторида на его структурные и сегнетоэлектрические свойства"

16.35 **Демина Варвара Анатольевна** "In vitro исследования гидролитической деградации биоразлагаемых полимеров методом акустической микроскопии"

16.50 **Сидоров Олег Иванович** "Исследование свойств полимерных материалов на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидами с различным химическим строением"

17.05 Перерыв

17.10 **Истомина Алина Павловна** "Исследование усиливающего действия наночастиц альфа- и бета-хитина, выделенных различными способами, на композиты на основе полиакриловой кислоты"

17.25 **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** "Стабилизация активных наноструктур полимерными волокнами"

17.40 **Каюмов Руслан Рифатович** "Влияние апротонных растворителей на физико-химические свойства солевых форм мембран Нафион"

17.55 **Кузнецова Дарья Александровна** "Супрамолекулярные системы на основе имидазолиевых ПАВ, содержащих гидроксипропиловый фрагмент: агрегационные свойства и комплексообразование с биомолекулами"

18.10 **Медведева Анна Андреевна** "Изучение процесса золь-гель синтеза при помощи флуоресцентного зонда 4-DASPI"

18.25 **Иванов Павел Леонидович** "Разработка полуволоконного мембранного модуля для ЭКМО"

22 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

Фотохимия и радиационная химия

Ведущий: проф. Флид В.Р.

9.00 **Кузьмин Владимир Александрович** "Фотохимические процессы бискарбонаминовых и тетрапиррольных красителей в комплексах с биомакромолекулами и в клетках"

9.20 **Будыка Михаил Федорович** "Ковалентно-связанные фотоактивные мультихромофорные системы"

9.40 **Лукин Леонид Викторович** "Нестационарная поляризуемость электрон-дырочных пар в органических полупроводниках, индуцированная пикосекундными импульсами электрического поля"

9.55 **Снытников Валерий Николаевич** "Лазерно-стимулированный пиролиз этана и пропана"

10.10 Перерыв

10.20 **Маркелова Тамара Валерьевна** "Компьютерное моделирование воздействия излучения CO₂ лазера на метан-этиленовую смесь"

10.35 **Масюк Надежда Сергеевна** "Воздействие излучения на смесь этилен/метан при значительных концентрациях этилена"

10.50 **Бабенко Семен Владимирович** "Новый свободно-радикальный механизм фоторазложения кетопрофена"

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

15.00 **Тереза Анатолий Михайлович** "Хемилюминесцентное свечение радикалов и молекул при воспламенении углеводородов в ударных волнах"

15.30 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Тепловое самовоспламенение и взрыв в конденсированной системе с дисперсией реакционной способности"

15.45 **Цветков Максим Вадимович** "Влияние оксида натрия на температуры плавления золы твердых бытовых отходов"

16.00 **Кислов Владимир Михайлович** "Распределение серы в продуктах фильтрационного горения автомобильных покрышек"

16.15 **Акопджанян Тигран Гагикович** "Изучение возможности регулирования микроструктуры порошков оксинитрида алюминия в процессе СВС при различных давлениях азота"

16.30 **Возняковский Александр Петрович** "Детонационный синтез 2D углеродных структур"

16.45 **Мееров Дмитрий Борисович** "Исследование процессов окисления и горения образцов бора различных модификаций"

17.00 Перерыв

17.10 **Голубев Владимир Константинович** "Молекулярные и энергетические свойства тетразола и большого числа его производных"

17.25 **Михалкин Виктор Николаевич** "Исследование распространения газовой детонации при изменении сечения канала"

17.40 **Тереза Анатолий Михайлович** "Численное моделирование высокотемпературного пиролиза бензола"

17.55 **Зиборов Вадим Серафимович** "Фронт ударной волны в лёгком инертном газе как модельные условия для исследования высокоэнергетичных соударений, экспериментальный подход"

18.10 **Грядунев Александр Николаевич** "Синтез ультратугоплавкого композита Ta₄ZrC₅ методом электротеплового взрыва под давлением"

18.25 **Медведев Сергей Павлович** "Особенности течения в конической ударной трубе"

23 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

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

1. **Абрамова Дарья Сергеевна** "Закономерности термоллиза наноразмерных металлосодержащих суспензий разной концентрации и анализ образующихся продуктов"

2. **Баташев Сергей Александрович** "Влияние реагентов на региоселективность гидрокарбометоксилирования октена-1, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ - PPh_3 - п-толуолсульфонокислота"

3. **Гаврилов Владислав Константинович** "Первый P,S-бидентатный диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения"

4. **Губанов Михаил Александрович** "Формирование низкотемпературных катализаторов синтеза метанола на основе гидроталькитоподобных структур"

5. **Дементьева Оксана Сергеевна** "Влияние промоторов ультрадисперсных катализаторов на образование диоксида углерода в синтезе Фишера-Тропша"

6. **Жарова Полина Александровна** "Си-содержащие катализаторы конденсации биооксигенатов"

7. **Жеглов Сергей Викторович** "Новые хиральные индукторы в Pd- и Rh-катализируемых практически значимых асимметрических превращениях"

8. **Иванцов Михаил Иванович** "Синтез Фишера-Тропша в присутствии композитных катализаторов на основе термообработанного поливинилового спирта"

9. **Коробов Александр Исаакович** "Кинетический фазовый переход в решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции"

10. **Коробов Александр Исаакович** "Двумерные разбиения Пуассона-Вороного на квадратных решетках: масштабируемые линейные характеристики"

11. **Кузнецов Петр Сергеевич** "Влияние условий восстановления нанесенных сульфидных катализаторов на их активность в реакции деоксигенации стеариновой кислоты"

12. **Кутлугильдина Карина Рамилевна** "Гидрирование фурфурола в различных средах в присутствии гетерогенных катализаторов"

13. **Левин Иван Сергеевич** "Кросс-конденсация ванилина и ацетона в присутствии медьсодержащих катализаторов"

14. **Левин Иван Сергеевич** "Определение состава наноразмерных каталитических Fe-содержащих суспензий методом рентгеновского фазового анализа"

15. **Сергеев Дмитрий Иванович** "Активность композитных катализаторов на основе пиролизованной целлюлозы в синтезе Фишера-Тропша"
16. **Паланкоев Тимур Ахметович** "Комплексный подход к изучению маршрутов превращения кислородсодержащих соединений, моделирующих бионефть, на цеолитных катализаторах в присутствии доноров водорода"
17. **Ромазанова Дарья Александровна** "Синтез наноразмерных катализаторов гидрирования на основе сульфидов молибдена и вольфрама, активных при низком давлении водорода"
18. **Сагарадзе Александр Дмитриевич** "Оптимизация условий каталитического крекинга синтетической нефти Фишера-Тропша для достижения максимального выхода лёгких олефинов с помощью композиционного планирования эксперимента"
19. **Трунина Валерия Михайловна** "Новый *P,P**-бидентатный фосфино-диамидофосфитный лиганд в *Pd*-катализируемых асимметрических реакциях."
20. **Уваров Валерий Иванович** "Синтез пористых каталитических конвертеров с использованием технологического горения для дегидрирования пропана в пропилен"
21. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Новый бисдиамидофосфит на основе оксаламида: синтез и применение в асимметрическом металлокомплексном катализе"
22. **Флид Виталий Рафаилович** "Физико-химические основы каталитических процессов с участием норборнадиена"
23. **Чистяков Андрей Валерьевич** "Кросс-конденсация биооксигенатов в присутствии гетерогенных катализаторов"
24. **Чудакова Мария Владимировна** "Влияние природы носителя *Cu-Co*-содержащих катализаторов на их свойства"
25. **Шилина Марина Ильинична** "*Pd*, *Pt*, *Co*-модифицированные цеолиты в катализе окисления *CO* и *CH₄*"
26. **Шилина Марина Ильинична** "Влияние способов модифицирования *Co-Se*-цеолитов на их строение и каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода"
27. **Ширяев Алексей Александрович** "Новый *P,P*-бидентатный лиганд с (*S,S*)-2,2'-(пропан-2,2'-диил) дипирролидиновым фрагментом"
28. **Эжжеленко Дарья Игоревна** "Структурные особенности *Cu*-, *Pd*- и *Cu-Pd*-катализаторов"
29. **Юзмухаметова Рената Фаридовна** "Разработка катализаторов для процесса получения пропилена и изобутена из этанола"
30. **Варфоломеева Вера Васильевна** "Особенности реакции взаимодействия хлорангидрида бензойной кислоты со спиртами на поверхности силохрома *CX-1*"
31. **Волкова Нина Николаевна** "Рост скорости термической деструкции поликарбонатных пленок в присутствии наночастиц золота и никеля"
32. **Захаров Виктор Владимирович** "Неизотермическая кинетика разложения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина"

33. **Захаров Виктор Владимирович** "Кинетические характеристики и продукты разложения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина в неизотермических условиях"
34. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термических превращений 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина методами ДСК, ТГ и ИК - спектроскопии"
35. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Влияние высокого гидростатического давления, температуры и растворителей на скорость реакций N-фенилмалеинимида с фураном и 2,5-диметилфураном"
36. **Магин Илья Маркович** "Химическая поляризация электронов в хиральных донорно-акцепторных диадах"
37. **Панкина Галина Викторовна** "Карбидирование промотированных Fe - содержащих катализаторов на основе природного углеродного материала - ирги (amenanchier) - в топохимических процессах с участием синтез-газа."
38. **Севостьянова Надежда Тенгизовна** "Кинетическая модель реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 в метилпеларгонат"
39. **Ульянов Алексей Владимирович** "Нейтрализация проливов гептила с использованием торфа, шунгитового материала и солей, применяемых для отмывки металлоконструкций"
40. **Шугалей Ирина Владимировна** "Взаимодействие комплекса NCP с графеном"
41. **Юданов Владислав Васильевич** "Численное моделирование переноса электрона с учетом оптической накачки в донорно-акцепторных комплексах"
42. **Айбуш Арсений Валерьевич** "Микроструктурирование кварцевых стекол лазерными импульсами: физико-химический анализ в рамках широкополосной фемтосекундной КАРС микроспектроскопии"
43. **Айбуш Арсений Валерьевич** "Фотохимические превращения в Na⁺ родопсинах: спектрально-кинетические характеристики интермедиатов в фемтосекундной и пикосекундной шкале времен"
44. **Бердинский Виталий Львович** "Особенности накопления радиационных повреждений ДНК клеточной культуры человека"
45. **Егоров Антон Егорович** "Триплетные состояния бискарбоцианинов и порфиринов и их роль в механизме фотодинамической терапии"
46. **Шахматов Владимир Викторович** "Триплетные состояния фуродигидрохинолинов в процессах фотохимиотерапии"
47. **Карманов Анатолий Петрович** "Сорбционные свойства карбонизированных биополимеров в отношении урана и тория"
48. **Ли Виталий Моисеевич** "Спектральные и фотохимические свойства ковалентно связанной карбазол 2-стирилхинолиновой диады"
49. **Ли Виталий Моисеевич** "Люминесцентные свойства новых производных 3-стирилбензо[f]хинолина"
50. **Никитаев Юрий Александрович** "О фотоочистке водных сред с помощью фотосенсибилизаторов на основе диоксида титана и оксида цинка"

51. Поташова Наталья Игоревна "Фотохимические свойства новой бис-стирилбензохинолиновой диады с 2,3-нафтиленовой и тетраметиленовыми мостиковыми группами"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, элементарные процессы

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

16.00 Вайнер Борис Григорьевич "Динамические тепловые эффекты в системе газ - твердое тело как спутники сорбционных процессов и низкотемпературного катализа"

16.40 Чолач Александр Романович "Сопряженные электронные переходы на поверхности твердого тела"

16.55 Иким Мария Ильинична "Влияние взаимодействия между компонентами металлоксидных нанокмползтов на их проводящие и сенсорные свойства"

17.10 Чолач Александр Романович "Сопряженные электронные переходы в объеме твердого тела"

17.25 Перерыв

17.30 Вайнер Борис Григорьевич "Температурная динамика поверхности оксидов и гидроксида алюминия в процессах гидратации и дегидратации"

17.45 Тухбатуллин Адис Анисович "Люминесценция суспензий сульфатов лантанидов в аренах инициированная ультразвуковой кавитацией при 44 кГц"

18.00 Дозморов Николай Владимирович "Моделирование фемтосекундной динамики фотоиндуцируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой наноклаппи"

18.15 Лукзен Никита Николаевич "Влияние магнитного поля на радикальную рекомбинацию на двумерном многообразии"

18.30 Поляков Николай Эдуардович "Возможности спиновой химии в исследовании хиральных систем"

18.45 Тулуб Александр Владимирович "Продукты реакции пероксинитрита в активном центре гемоглобина N согласно МКССП квантовохимическим расчетам"

24 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

9.00 Флид Виталий Рафаилович "Парамагнитные комплексы никеля в металлокомплексном катализе"

9.20 Гаврилов Константин Николаевич "P,S-бидентатные лиганды фосфитной природы в катализируемых палладием асимметрических превращениях"

9.40 Герасимов Евгений Юрьевич "Структурные особенности и реакционная способность перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ "

9.55 Перерыв

10.05 Шутилов Алексей Александрович "Оригинальные подходы к формированию структурного устройства нанесенных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов для процесса дегидрирования изобутана"

10.20 Симонов Михаил Николаевич "Никель-содержащие оксиды Ce-Zr, допированные Ti и Nb: каталитические свойства в реакциях конверсии метана и этанола"

10.35 Смирнова Марина Юрьевна "Влияние морфологии цеолита ZSM-23 на свойства катализаторов гидроизомеризации Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 "

10.50 Столяров Игорь Павлович "Новые гетероядерные карбоксилатные комплексы платины(2+): синтез, строение, реакции и перспективы применения в катализе"

Вечерняя сессия

гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

16.00 Чистяков Андрей Валерьевич "Разработка катализаторов селективного гидрирования фурфурола"

16.20 Дементьев Константин Игоревич "Активность наноразмерных цеолитов в реакции крекинга углеводородов в жидкой среде"

16.40 Константинов Григорий Игоревич "Получение пропилена в процессе дегидрирования пропана на пористых керамических каталитических конвертерах"

16.55 Перерыв

17.05 Столяров Игорь Павлович "Новые гетероядерные карбоксилатные комплексы платины(2+): синтез, строение, реакции и перспективы применения в катализе"

17.20 Федотов Алексей Станиславович "Получение 1,3-бутадиена и изопрена в процессах дегидрирования продуктов ферментации на пористых керамических каталитических конвертерах"

17.35 **Шутилов Алексей Александрович** "Изучение формирования фазового состава и его влияния на каталитические свойства перспективного MoVSbNb оксидного катализатора в реакции окисления пропана в акриловую кислоту"

25 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 **Закрытие Симпозиума**

Отъезд участников

Лекции

Динамические тепловые эффекты в системе газ - твердое тело как спутники сорбционных процессов и низкотемпературного катализа

Вайнер Б. Г.

ИФП СО РАН, г. Новосибирск

НГУ, г. Новосибирск

Высокую значимость для научных и практических приложений имеют исследования, уточняющие природу физико-химических процессов, протекающих на поверхности твердых тел, взаимодействующих с газовым окружением. На начальном этапе динамика такого взаимодействия при изменении состава и/или количественных характеристик окружающей среды обычно определяется особенностями сорбционных процессов, для которых, как известно, характерны экзотермические (адсорбция) и эндотермические (десорбция) проявления. Реакции в катализе добавляют свои специфические температурные эффекты. В силу сказанного, визуализация, количественная характеристика и анализ тепловых явлений в подобных неравновесных и нестационарных гетерогенных системах служат адекватным подходом для более глубокого изучения последних.

Нами неоднократно было показано [1, 2], что метод инфракрасной термографии (тепловидение) представляет собой эффективный инструмент исследования при изучении особенностей протекания экзо- и эндотермических реакций на поверхности твердых тел. Его, безусловно, выигрышными сторонами служат быстрое действие (температура поверхности измеряется почти мгновенно) и принцип бесконтактности (элементы измерительной системы не касаются изучаемой среды).

В докладе дан обзор наиболее представительных и интересных результатов в этой области, полученных в научной группе ИФП СО РАН под руководством автора. Термодинамические свойства гетерогенных систем продемонстрированы на высокодисперсных и гранулированных структурах, изготовленных в ИФП СО РАН, ИК СО РАН, МГУ и др., при рассмотрении взаимодействия их твердой поверхности с молекулами воды, окиси углерода и других газов. Показано, что современное тепловидение способно в отдельных случаях выступать в качестве альтернативы классическим подходам, широко используемым в данной научной сфере.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00956.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнер Б. Г., Ростовщикова Т. Н., Шепелин А. В., Шилина М. И. // В сб.: XXX Симпозиум “Современная химическая физика”, 16-27 сентября 2018 г., г. Туапсе. Сборник тезисов. Москва: ИХФ РАН. 2018, с. 49-50.
2. Mel'gunov M. S., Ayupov A. B., Fenelonov V. B., Vainer B. G. // Adsorption, 2013, V. 19, pp. 835-840.

Ориентация спиновых и орбитальных моментов атомов, образующихся при фотолизе многоатомных молекул

Васютинский О.С.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Векторные корреляции в химических и фотохимических реакциях привлекают большое внимание исследователей во всем мире уже в течение десятилетий. Векторные корреляции в процессах фотолиза обусловлены зависимостью анизотропии разлета продуктов реакции и анизотропии их угловых моментов от направления и поляризации падающего излучения, а их изучение позволяет получать детальную информацию о динамике реакции: симметрию потенциальных поверхностей на которых осуществляется химическая реакция, амплитуды и фазы неадиабатических взаимодействий между различными потенциальными поверхностями, колебательные взаимодействия в реакционном комплексе, а также дальнотействующие взаимодействия между продуктами реакции [1].

Настоящее сообщение представляет собой обзор последних достижений в области исследования спиновой и орбитальной поляризации продуктов фотохимических реакций с участием многоатомных молекул с нано- и пикосекундным временным разрешением. Наряду со строгим квантово-механическим описанием происходящих процессов развиты физически ясные модели, позволяющие исходя из симметрии взаимодействия молекул с излучением предсказать возможные механизмы фотолиза, описываемые параметрами анизотропии, которые содержат всю информацию о динамике фотохимического процесса и могут быть как определены непосредственно из эксперимента.

В качестве примера недавних исследований приведены экспериментальные результаты, полученные при фотолизе молекул озона O_3 [3] в полосе Хартли с помощью метода ионных изображений и их интерпретация. При этом были впервые обнаружены и исследованы электронно-колебательные взаимодействия в возбужденном состоянии молекул озона и продемонстрирован новый метод изучения конических пересечений, а также прямого определения геометрической фазы (фазы Берри [4]) при фотолизе молекул. Показаны перспективы развития развитых методов для изучения фотолиза других молекул и кластеров.

1. A.G. Suits and O.S. Vasyutinskii, *Chem. Rev.* **108**, 3706–3746 (2008).
2. M.E. Corrales, P.S. Shternin, L. Rubio-Lago, R. de Nalda, O.S. Vasyutinskii, L. Banares, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4458–4463 (2016).
3. C. Weeraratna, O.S. Vasyutinskii, A.G. Suits, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 083403 (2019).
4. C.A. Mead, *Reviews of Modern Physics*, **64**, 51-85 (1992).

Теория и практика детонационного синтеза наноалмаза, его свойства и использование.

Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.²

1. ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург

2. ИСПМ РАН, Москва

Из семейства наноуглеродов только наноалмазы могут быть получены в многотонных объемах, необходимых для их практического применения. Именно ДНА способны занять ключевую позицию в производстве композиционных материалов и покрытий нового поколения.

В настоящее время по всем направлениям использования ДНА ведутся интенсивные исследования в России, США, Японии, Южной Корее, Китае, Германии, Франции. ДНА вызывает интерес и используется в различных областях техники: в качестве добавок при электрохимическом осаждении металлов и сплавов, в качестве присадок к моторным маслам и смазкам, добавок к термопластам и резинам, полировальным финишным композициям, сверхтвердым и теплопроводным композитам, катализаторов, в качестве новых возможных полупроводниковых материалов.

ДНА образуются из атомов углерода углеродосодержащих ВВ с отрицательным кислородным балансом в охлаждающей неокислительной среде. Обычно используют смесь тротила с гексогеном, синтез ДНА происходит в течение долей микросекунды при давлении 20-30 ГПа и температуре свыше 3000 К. Образующиеся кристаллиты имеют размер 4-6 нм и довольно узкое распределение по дисперсности. Продуктом детонации ВВ является алмазосодержащий конденсированный углерод (АШ), содержащий кроме алмазного и неалмазный (окисляемый) углерод. АШ подвергают химической очистке для выделения.

На основе новых технологий синтеза наноалмазов и химической очистки ДНА (в присутствии восстановителей) создана опытно-промышленная установка во ФГУП «СКТБ «Технолог» мощностью до 1 тонны в год. Выход ДНА и АШ зависит от множества управляющих параметров (более десяти). Максимальный выход АШ и ДНА наблюдается для составов гексогена с тротилом или тетрилом. Наиболее эффективной и высокопроизводительной технологией химической очистки является процесс воздействия на АШ разбавленным раствором NH_4NO_3 с добавкой HNO_3 под давлением (до 10 МПа) при высокой температуре ~ 500 К. При этом удается достичь чистоты ДНА ≥ 99 % мас. Аналог разработанной технологии успешно реализован в России, Китае и Беларуси.

При введении ДНА в материалы ДНА всегда играют роль мощного структурообразователя, обеспечивая дисперсное упрочение композиции. Положительный эффект достигается при введении в материал добавки ДНА, как правило, в пределах от 0,1 до 1,0 % мас.

Глобальная оптимизация структуры металлических кластеров и свойства их низколежащих изомеров

Игнатов С.К., Наумов В.С., Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Кластеры металлов относятся к особой области химии, в которой традиционные методы предсказания структуры практически не работают. В отличие от обычных валентно-насыщенных соединений структура кластеров чрезвычайно подвижна и часто непредсказуемо изменяется с изменением нуклеарности, спинового состояния, количества и природы атомов примесных элементов. Одновременно изменяются полное число локальных минимумов, плотность их энергетических состояний, физические и химические свойства. Результаты предсказания структуры даже с помощью современных методов глобальной оптимизации сильно различаются не только для разных типов используемых эмпирических потенциалов, но и для разных функционалов DFT. Возникает вопрос о том, возможно ли описание структуры и свойств кластеров на основе межатомных потенциалов, в том числе многочастичных, или же потенциальные функции должны включать некоторые дополнительные «скрытые параметры», например, параметры распределения электронной плотности. В докладе обсуждаются результаты исследований, проводимых в нашей группе в области разработки методов и программного обеспечения для глобальной оптимизации структуры кластеров металлов и предсказания их свойств. Рассматриваются различные способы введения потенциальных функций, учитывающих двух- и многочастичные вклады в энергию системы и их согласие с квантовохимическими расчетами на основе DFT, неэмпирических и полуэмпирических методов, а также реакционных силовых полей. Обсуждаются также возможности описания структуры, механических и термодинамических свойств, реакционной способности в различных зарядовых и спиновых состояниях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 17-03-00912 и 18-43-520012)

Молекулярное моделирование ферментативных систем мозга человека

*Немухин А.В.^{1,2}, Варфоломеев С.Д.^{1,2}, Хренова М.Г.^{1,3}, Поляков И.В.^{1,2},
Книга А.Е.¹, Григоренко Б.Л.^{1,2}*

1. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва
2. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва
3. ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва

Функционирование ферментов центральной нервной системы человека, отвечающих за синтез и гидролиз N-ацетиласпарагиновой кислоты (НАА) - одного из важнейших метаболитов в тканях мозга, организовано таким образом, чтобы поддерживать необычайно высокую концентрацию НАА. Изучение механизмов многостадийных полиферментных реакций НАА, протекающих в клетках, подверженных нейродегенеративной патологии, необходимо для оценки влияния индивидуального полиморфизма ферментов человека и способов его коррекции на основе принципов персонализированной медицины.

В докладе обсуждаются результаты молекулярного моделирования действия ферментов, ответственных за гидролиз и синтез НАА – аспартоацилазы (ASPA) и аспартат-N-ацетилтрансферазы (ANAT), полученные современными методами компьютерной химии, включая подходы квантовой механики/молекулярной механики, классической и квантовой молекулярной динамики.

Для аспартоацилазы основной акцент сделан на моделирование каталитической функции ASPA и описанию способов аллостерической регуляции фермента [1-3]. Молекулярные модели построены на основе кристаллографической структуры комплекса белка с аналогом субстрата.

Для аспартат-N-ацетилтрансферазы впервые построена трехмерная полноатомная модель белка с кофакторами на основе известной первичной последовательности аминокислотных остатков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (проект № 18-13-00030) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

1. E.D. Kots, M.G. Khrenova, S.V. Lushchekina, B.L. Grigorenko, A.V.Nemukhin, S.D. Varfolomeev. J. Phys. Chem. B., 120, 4221 (2016).
2. M.G. Khrenova, E.D. Kots, S.D. Varfolomeev, S.V. Lushchekina, A.V. Nemukhin. J. Phys. Chem. B., 121, 9389 (2017).
3. Е.Д. Коц, М.Г. Хренова, А.В. Немухин, С.Д. Варфоломеев. Успехи химии, 88, 1 (2019).

Лазерное электродиспергирование или химический синтез наноструктурированных катализаторов?

Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Техника лазерного электродиспергирования* (ЛЭД) успешно использована для одностадийного синтеза монодисперсных катализаторов ряда окислительно-восстановительных процессов [1]. В настоящей работе возможности этого метода проанализированы на примере синтеза наноструктурированных Pt- и Pd-катализаторов в сравнении с традиционными методами пропитки и ионного обмена. Для установления взаимосвязи строения и свойств катализаторов выбраны модельные реакции окисления CO и CH₄ кислородом.

Наночастицы Pt и Pd саждали методом ЛЭД на носители разных типов: ZSM-5, Al₂O₃, ВОПГ и Сибунит. Биметаллические композиты получали последовательным нанесением компонентов или с использованием мишеней из сплава [2]. Также использовали Co-модифицированные цеолиты [3] для введения Pt и Pd методами ЛЭД или ионного обмена. Окисление CH₄ (O₂/CH₄=60) и CO проводили в He в проточной и импульсной установках при температурах 50-500°C, соотношение O₂/CO варьировали от 5 до 0.5.

По данным ПЭМ катализаторы ЛЭД характеризуются равномерным распределением и высокой дисперсностью частиц. Размер частиц Pt и Pd не превышает 2 нм независимо от содержания металла и носителя, а электронное состояние металла определяется методом синтеза, природой носителя, промотора и поверхностной плотностью частиц. Активность монометаллических катализаторов ЛЭД в изученных реакциях превышает на порядок и более значения, полученные для химически синтезированных образцов. Их активность уменьшается в ряду носителей ZSM-5 > Al₂O₃ > Сибунит, что свидетельствует о взаимодействии Pd и Pt с носителем, методом РФЭС подтверждено образование поверхностных фаз шпинелей и карбидов металлов. Эффект синергизма обнаружен для PdNi катализаторов ЛЭД. Для PdCo/ZSM совместное действие компонентов проявляется сильнее при синтезе образцов ионным обменом и пропиткой. Обсуждаются причины различного поведения катализаторов.

* Метод разработан в ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург) Гуревичем С.А., Кожевиным В.М. и Явсиным Д.А.

[1] Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Golubina E.V., et al. *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: synthesis, characterization and application*, Ed. V. Sadykov, Elsevier Inc, 2019 c. 61-97.

[2] Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., et al. *Pure and Appl. Chem.* 90 (2018) 1685.

[3] Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 287.

Дрейфовый механизм формирования металлических нанопроволочек в жидком гелии

С.В.Стовбун, А.А. Скоблин

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

Е.Б. Гордон и др. наблюдали сплавление продуктов лазерной абляции металлов в жидком гелии в металлические наносферы и дальнейшее сплавление наносфер в цепочки [1]. Сплавление сопровождалось тепловым излучением ($T \sim 1-4$ тыс. К). Источник энергии – уменьшение поверхности при сплавлении. Объединение в цепочки объяснили захватом наносфер квантовыми вихрями, дальнейшим движением наносфер вдоль вихря, их столкновениями в вихре и сплавлением. Цепочки металлических наносфер также наблюдались в микрокаплях жидкого гелия, пролетавших в вакууме над испаряющим металл нагревателем [2]. Появление цепочек также связали с захватом металла квантовыми вихрями. Предложенное объяснение формирования нанопроволочек противоречит следующим фактам: а) выделяющееся при сплавлении наносфер тепло на 4-5 порядков превосходит сродство наносфер с вихрем и приведет к их отрыву от вихря; б) нанопроволочки формируются также выше λ -точки, где квантовых вихрей нет; в) они формируются также на поверхности гелия, перпендикулярной вихрям; г) в капле диаметром в несколько микрон присутствует несколько сот вихрей, однако наносферы не распределяются по ним равномерно, а образуют несколько нанопроволочек. Нами предложен механизм формирования нанопроволочек в жидком гелии [3], который является частным случаем агрегации частиц, контролируемой диффузией в электрическом поле, в анизометрические структуры. Источник заряда – термоэлектронная эмиссия при коагуляции наносфер из-за их сильного разогрева плюс ионизация при лазерной абляции. Заряженные и нейтральные металлические наносферы взаимно притягиваются, формируя проволочки (объекты с минимумом энергии). Заряженные наносферы притягиваются к неровностям окружающих поверхностей. При этом дрейф существенно превосходит диффузию. В результате наносферы агрегируются в нанопроволочки, выступающие как концентраторы поля, что в ходе самосборки обеспечивает положительную обратную связь. Конкуренция диффузии и дрейфа приводит к формированию структур с элементами самоподобия, что подтверждено нами экспериментально.

Литература:

1. Е.Б. Гордон, А.В. Карабулин, В.И. Матюшенко и др. ЖЭТФ. 139, 1209 (2011).
2. L.F. Gomez, E. Loginov and A.F. Vilesov, Phys. Rev. Lett. 108, 155302 (2012).
3. S.V. Stovbun and A.A. Skoblin. Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 5771(2019).

Хемилюминесцентное свечение радикалов и молекул при воспламенении углеводородов в ударных волнах

Тереза А.М.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Оптическая регистрация эмиссионных сигналов при воспламенении и горении различных углеводородных смесей имеет большое значение при развитии технологий двигательных и энергетических установок. Методики регистрации эмиссии характеризуются высокой чувствительностью, простотой оборудования и отсутствием контакта с зоной горения. Хемилюминесцентное свечение наиболее сильно проявляет себя при относительно низких температурах ($T < 2000\text{K}$) в видимой зоне спектра наблюдения, где термическое возбуждение радикалов и молекул незначительно. При условии, что механизмы возбуждения эмиттеров достаточно хорошо изучены, хемилюминесценция от радикалов и молекул в пламени может дать полезную информацию, как о локальном тепловыделении, так и о соотношениях эмиссионных сигналов.

В представленной работе дано описание последних достижений в области изучения хемилюминесцентного свечения различных молекул и радикалов при самовоспламенении простейших углеводородов и кинетики их формирования. Проведен обзор методов численного моделирования эмиссии в рамках различных детальных кинетических механизмов (ДКМ). Показано, что основная проблема интерпретации регистрируемых эмиссионных сигналов связана с селективностью эмиттеров в случае переналожения спектров и в неопределенности радиационных характеристик при хемилюминесцентном излучении из зоны горения. В тоже время современные данные о спектрально-кинетических характеристиках излучателей, таких как CH^* , OH^* , CO_2^* , C_2^* и др., а также наличие хорошо разработанных ДКМ позволяют значительно продвинуться в развитии методик диагностики зоны горения двигательных и энергетических установок.

Микроскопический анализ основ физико – химической механики и механо – химических процессов в твердых телах

Товбин Ю.К.

ИОХН им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Впервые проведен анализ основ физико – химической механики и механо – химических процессов в твердых многокомпонентных растворах с позиции термодинамических представлений о равновесии в многофазных системах. Деформированных состояния твердых фаз анализируются с позиции концепции о фазовом расслоении, которая опирается на известный результат Гиббса – полное равновесие системы представляет собой обязательное одновременное выполнение трех частных равновесий механического, теплового и химического, поэтому необходим учет времен релаксаций установления этих трех частных равновесий.

Рассмотрена микроскопическая теория описания внутренних и внешних деформаций дефектных однокомпонентных и многокомпонентных систем. Теория на базе модели решеточного газа учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении, описывающем прямые корреляций. Она применима к трем агрегатным состояниям и их границам раздела. Это позволяет сопоставить модели механики и термодинамики при введении понятия о поверхностном натяжении.

Показано, что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга.

Установлено, что существование внутренних деформаций твердых тел связано с заторможенностью перемешивания компонентов по пространству системы.

Получено, что уравнение Лапласа несовместно с условиями равновесия сосуществующих фаз на искривленных границах пар – жидкость, но может быть использовано для описания механического равновесия в системах с промежуточной пленкой между соседними фазами (в отсутствии между ними химического равновесия).

Для расчета равновесного поверхностного натяжения следует использовать определение Гиббса, как избыточную свободную энергию на границе раздела фаз. Сформулирована методика расчета неравновесных аналогов поверхностных характеристик (свободной энергии Гельмгольца, химического потенциала, поверхностного натяжения) твердых растворов, отражающая внутренние деформации границ твердых тел и влияние внешних нагрузок.

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

Устные доклады

Изучение возможности регулирования микроструктуры порошков оксинитрида алюминия в процессе СВС при различных давлениях азота

*Акопджанян Т.Г.¹, Кондаков А.А.¹, Кочетов Н.А.¹, Рупасов С.И.²,
Бондарев А.В.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 ускорения данных процессов и повышения оптических характеристик керамики частицы исходного порошкового сырья должны обладать кристаллической изотропной структурой и узким фракционным составом ($d_{50} = 1-2$ мкм). Использование порошков с бимодальным распределением позволяет существенно сократить время спекания.

Мелкозернистые порошки и порошки с бимодальным распределением получают путем длительного (до 24 час) измельчения в планетарных мельницах. Это удорожает процесс производства, а также вносит в порошки большое количество примесей от размольных тел.

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.

В данной работе представлены результаты изучения фильтрационного горения в азоте смесей алюминия с оксидом алюминия, анализ влияния параметров горения и начальных условий синтеза (таких как давление азота, дисперсность частиц исходного сырья, начальная пористость, количество и состав легирующих добавок и т.д.) на механизм фазо- и структурообразования оксинитрида алюминия кубической модификации, фундаментальных процессов структурообразования оксинитрида алюминия в волне горения смеси алюминия и оксида алюминия в атмосфере азота, в т.ч. азота высокого давления. Исследование данных процессов позволит расширить фундаментальные представления о горении низкокалорийных смесей и позволит эффективно управлять процессами структурообразования с целью получения особо чистых материалов с заданной структурой и свойствами. Также одной из основных задач проекта является изучение влияния получаемых структур на свойства конечного материала (оптические и физико-механические).

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

Влияние ион-молекулярной ассоциации на структурную нежесткость ян-теллеровских ионов $C_6H_6^+$ и $C_6F_6^-$

Андреев Р.В., Береговая И.В., Щеголева Л.Н.
НИОХ СО РАН, Новосибирск

Межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию различных комплексов и ассоциатов, играют важную роль в химических и биохимических процессах. Влияние таких взаимодействий на характеристики ароматических ионов - короткоживущих химических интермедиатов, рассмотрено на примере ян-теллеровских частиц - катион-радикала (КР) бензола, $C_6H_6^{+\bullet}$, и анион-радикала (АР) гексафторбензола, $C_6F_6^{\bullet-}$. Сложное строение поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) этих ионов – результат обхода конического пересечения электронных состояний по координате псевдовращения. В рамках метода ДФТ показано, что особенности строения ППЭ и структурная нежесткость рассмотренных ионов по отношению к псевдовращению сохраняются при образовании ими ассоциатов с нейтральными молекулами окружения (М).

Для комплексов $C_6H_6^{+\bullet} \dots M$, где $M = HCN, CH_3CN$ рассмотрено три варианта расположения М. Наиболее выгодным энергетически является взаимодействие М с пи-системой $C_6H_6^{+\bullet}$, приводящее к комплексам с частичным переносом заряда на М. В этом случае частица М вовлечена в псевдовращение КР, ее относительное положение изменяется, следуя изменениям распределения заряда в КР. В комплексах, стабилизированных взаимодействиями атома азота с одним или двумя протонами $C_6H_6^{+\bullet}$ (М находится в плоскости ароматического кольца), положение М остается неизменным при псевдовращении КР. Количество стационарных точек ППЭ и высота барьера псевдовращения ассоциированного $C_6H_6^{+\bullet}$ зависят от строения комплекса.

ППЭ ассоциата $C_6F_6^{\bullet-} \dots C_6F_6$, имеющего структуру искаженного «сэндвича», также является поверхностью псевдовращения. Структурные изменения анионного фрагмента при псевдовращении идентичны таковым для изолированного $C_6F_6^{\bullet-}$ [1]. Нейтральный фрагмент подстраивается под изменения распределения плотности неспаренного электрона. Цикл псевдовращения ассоциата включает два цикла конформационных превращений $C_6F_6^{\bullet-}$. Высота энергетического барьера оценена как < 1 ккал/моль, энергия связывания составляет 12 ккал/моль. Предсказанные теоретически изменения параметров сверхтонкого взаимодействия при переходе от изолированного АР к АР, ассоциированному с нейтральным предшественником, указывают на возможность экспериментальной проверки полученных результатов.

[1] Shchegoleva, L.N., Beregovaya I.V., Schastnev P.V. Chem. Phys. Letters, 1999, **312**, 325.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку, грант № 17-03-000564.

Высокорреакционные диенофилы в реакциях [4+2]-, [2+2]-, [2+2+2]-циклоприсоединения и енового синтеза: влияние высокого давления, температуры и растворителей

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

Точные количественные данные о протекании большинства реакций циклоприсоединения и Альдер-енового синтеза, включающих активированные диенофилы с C=C и N=N связями в своем большинстве отсутствуют. А именно нет четкого анализа кинетических и термодинамических данных и влияния растворителя на скорость этих реакций, путем, которого можно составить базу для понимания многих особенностей механизма протекания данных процессов.

Данная работа затрагивает большое количество кинетических измерений при атмосферном и высоком гидростатическом давлении, а также калориметрии реакций [4 π +2 π]-, [2 π +2 π]-, [2 π +2 σ +2 σ]-циклоприсоединения и Альдер-енового синтеза с двумя наиболее активными диенофилами, тетрацианоэтиленом (**1**) и 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дионом (**2**), которые позволяют вовлечь в подобные реакции очень пассивные диены.

Поведение 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-диона в перечисленных реакциях значительно отличается от поведения активированной C=C связи. Прежде всего, сочетание повышенной электрофильности N-атомов в N=N связи с пониженной энергией разрыва реагирующей π -связи в N=N приводит к резкому увеличению скорости реакций, а главное протекает легко и количественно. Лишь в реакциях с сильными π -донорами квадрицикланом и 9,10-диметилантраценом **1** активнее **2**. Для остальных реакций с участием умеренных π -донорных партнеров наблюдается инверсия активности диенофилов **1** и **2**.

Участие в выше приведенных реакциях диенофила **2** сопровождается и высокой скоростью протекания, и высокой стабильностью аддуктов. Такое сочетание может быть особенно полезно для улавливания таких канцерогенных примесей, как бензантрацен, дибензатрацен, и нейтрализации их путем превращения в менее опасные аддукты [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-33-00063)

1. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Shulyatiev A.A., Konovalov A.I. J. Sol. Chem., 2019, 48, 31-44

Нестационарные процессы воспламенения и окисления легких алканов

Арутюнов АВ.^{1,2}

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

2.МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Процессы окисления углеводородов сопровождаются большим числом разнообразных нелинейных явлений. Одними из таких характерных явлений являются колебательные режимы окисления. В работе установлена область существования устойчивых колебаний при окислении метана в условиях реактора полного перемешивания и её зависимость от важнейших параметров процесса. Показана возможность существенного изменения выхода продуктов при переходе процесса окисления в колебательный режим, что открывает потенциальную возможность параметрического управления технологическими процессами на основе парциального окисления метана.

Одним из наиболее характерных примеров нелинейных явлений, сопровождающих процессы окисления углеводородов, является самовоспламенение углеводород-воздушных смесей. Проведено кинетическое моделирование задержек самовоспламенения метан-воздушных смесей с добавками лёгких алканов и их сравнение с результатами экспериментов. Полученное удовлетворительное согласие результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными по задержкам самовоспламенения сложных смесей газообразных углеводородов позволяет заменить сложное и дорогостоящее тестирование их детонационной стойкости кинетическим моделированием. Для бинарных и тройных смесей легких алканов получены аналитические выражения, еще более упрощающие процесс оценки их детонационных свойств.

Определены предельно допустимые концентрации примеси более тяжелых гомологов в метане, позволяющие использовать природные и попутные газы в качестве газомоторного топлива. Установлен характер влияния примеси различных алканов на процесс самовоспламенения метан-воздушных смесей и зависимость задержки самовоспламенения от состава таких сложных смесей.

Проведено кинетическое моделирование влияние добавок водорода на самовоспламенение метан-водород-воздушных смесей и проанализирована возможность практического использования метан-водородной шкалы (метанового числа) для оценки детонационной стойкости сложных газообразных топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-38-00835.

Новый свободно-радикальный механизм фоторазложения кетопрофена

Бабенко С.В., Кузнецова П.С., Крупна А.И., Поляков Н.Э., Лёшина Т.В.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Кетопрофен (КП) является широкоизвестным нестероидным противовоспалительным препаратом и используется для лечения многих ревматических болезней. Среди разных путей введения кетопрофена в организм важное место занимает нанесение геля на кожу, как один из наиболее безопасных и удобных типов применения. Однако нанесенный на кожу КП может подвергаться облучению солнечным светом, и, будучи в возбужденном состоянии, провоцировать химические реакции. Так, например, было обнаружено, что КП провоцирует фототоксические и фотоаллергические реакции, такие как перекисное окисление жиров, повреждение ДНК и фотогемолиз. Предполагается, что одной из основных причин данных эффектов является образование активных радикалов при облучении КП, поэтому крайне важно максимально полно установить его механизм фотохимического превращения.

Из литературы известно, что механизм фотопревращения КП зависит от ряда условий, таких как содержание воды в растворе, рН среды и наличие доноров атома водорода. Если растворителем является сильный донор водорода, образующийся с высоким квантовым выходом триплетно-возбужденный КП реагирует аналогично своему предшественнику, бензофенону, и отрывает атом водорода от растворителя с образованием кетильного радикала. В щелочном и кислом водных растворах КП подвергается фотодекарбоксилированию с отрывом нейтральной молекулы CO_2 от КП, однако эффективность реакции отрыва CO_2 и конечные продукты существенно отличаются, в зависимости от исходной формы КП (нейтральная или анион). Несмотря на большой объем работ по данной теме с использованием стандартных фотохимических методов исследования и наличие в литературе предполагаемых механизмов реакций для разных сред, с помощью метода ХПЯ мы смогли обнаружить ранее неописанный канал фотораспада кетопрофена через радикальное декарбоксилирование, который протекает независимо от формы кетопрофена и приводит к образованию продуктов, которые не были ранее описаны в литературе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00047).

Применение методов рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользящем луче для исследования ультратонких пленок на поверхности раздела фаз

Бакиров А.В.^{1,2}, Щербина М.А.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2}

1.ИСПМ РАН, Москва

2.НИЦ «Курчатовский Институт», Москва,

Надмолекулярная организация вещества оказывает решающее влияние на структуру и свойства моно- и полислоевых функциональных материалов. Поэтому особенно важной становится задача определения упаковки молекул методами рентгеновской рефлектометрии (XRR), рентгеновской спектроскопией поглощения (EXAFS и XANES) и малоуглового рассеяния в скользящем луче (GIXD). В представленном докладе будут описаны явления на поверхности раздела фаз, изученные с применением синхротронного излучения на станции “Ленгмюр” в Курчатовском центре синхротронного излучения, а также на станции ID10b синхротрона ESRF и станции P08 синхротрона PETRA III, DESY на примере соединений тетра-15-краун-5-фталоцианина с церием (Рисунок 1).

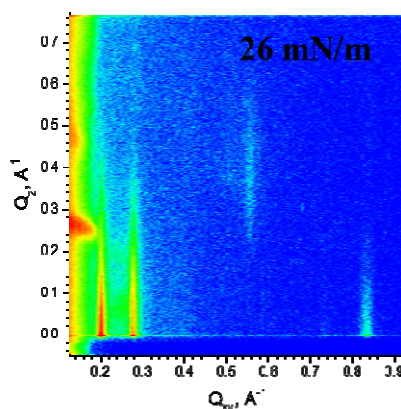


Рисунок 1. Картина двумерной дифракции для образцов комплексов тетра-15-краун-5-фталоцианина с церием на поверхности воды при давлении 26 мН/м.

Одновременное измерение спектров поглощения, кривых рентгеновской рефлектометрии и картин рентгеновской дифракции при различных значениях поверхностного давления позволяет установить механизм образования монослойной пленки в ЛБ ванне.

Теоретическое и экспериментальное изучение сателлитных состояний C 1s ионизации CH₃I

Белоголова А.М.¹, Серебренникова С.А.², Трофимов А.Б.^{1,2}

1. ИрИХ им. А.Е.Фаворского СО РАН, г. Иркутск

2. ФГБОУ ВО «ИГУ», ИГУ, г. Иркутск

Методами неэмпирической квантовой химии изучен спектр C 1s-ионизации молекулы CH₃I. Данные расчетов использованы для интерпретации недавно полученных фотоэлектронных спектров, включающих основную C 1s-линию, а также связанные с ней пики сателлитных шейк-ап состояний.

Вертикальные энергии ионизации и относительные фотоэлектронные интенсивности были рассчитаны с использованием метода алгебраического диаграммного построения четвертого порядка (ADC(4)) для одночастичной функции Грина в приближении разделения остовных и валентных взаимодействий и базисного набора 6-311++G**.

Спектр, полученный из данных расчетов, качественно согласуется с экспериментальными результатами, что позволяет провести отнесение основных полос спектра. Согласно нашим расчетам, важную роль в спектре играют два ²A₁ шейк-ап состояния типа C 1s⁻¹ σ_{Cl} → σ_{Cl}* с синглетной и триплетной промежуточной связью электронных спинов (S' = 0, 1), которые вносят значительный вклад в общую интенсивность. Расчеты указывают, что оба эти состояния имеют диссоциативные адиабатические поверхности потенциальной энергии по отношению к длине связи C-I. Верхнее из состояний играет роль возмущения для системы пересекаемых им ридберговских состояний, тогда как нижнее состояние образует полосу, характеризующуюся в экспериментальном спектре сильно увеличенной шириной. Наши результаты показывают, что низший в спектре шейк-ап переход со значительной интенсивностью обусловлен парой (S' = 0, 1) ²E (C 1s⁻¹ I 5p → σ_{Cl}*) состояний. Фотоэлектронная интенсивность этих запрещенных по симметрии монопольными правилами отбора переходов предположительно обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, которое должно играть здесь важную роль благодаря вкладу 5p-орбиталей йода.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ 4.1671.2017/4.6, а также гранта от ИрИХ СО РАН Белоголовой А.М.

Ковалентно-связанные фотоактивные мультихромофорные системы

Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Ковалентно-связанные мультихромофорные системы (МФС) используются для исследования процессов переноса энергии (ПЭ) и электрона, в различных оптико-электронных устройствах, в качестве светособирающих антенн, а также молекулярных фотопереклюателей и логических вентилях. В последнем случае хотя бы один из хромофоров МФС должен под действием света обратимо переходить из одного состояния в другое, т.е. обладать фотохромными свойствами. Если каждый фотохром имеет два различных состояния (изомера), то МФС, состоящая из n фотохромов может иметь до 2^n состояний, однако при одинаковых фотохромах некоторые состояния МФС могут быть неразличимыми. Если хромофоры – компоненты МФС – разные, то наблюдается ПЭ, направление которого определяется относительным положением термов возбужденных S_1 состояний хромофоров. ПЭ приводит к тушению флуоресценции донора энергии и сенсibilизации акцептора, аналогичные эффекты наблюдаются и для фотохимической активности, если хромофор является фотохромом.

Нами детально исследованы свойства разных МФС, в которых наблюдались все вышеупомянутые явления. В качестве фотохромов использовались, в основном, производные стирилбензохинолина (СБХ), поскольку они обладают оптимальным сочетанием квантовых выходов флуоресценции и фотоизомеризации (ФИ).

В МФС, в дополнение к свойствам СБХ (флуоресценция и ФИ), появляются новые свойства, связанные с супрамолекулярной структурой МФС: между двумя СБХ группами происходит реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), а в том случае, когда СБХ группы имеют разные структуры и, следовательно, разные спектральные свойства, наблюдается также ПЭ. Как показали квантово-химические (DFT) расчеты с учетом дисперсионных взаимодействий, протекание реакции ФЦП связано с возможностью достижения таких конформации МФС, в которых наблюдается π -стэкинг взаимодействие двух СБХ групп. Это способствует образованию эксимера в возбужденном состоянии, где и осуществляется ФЦП.

При использовании реакции ФИ для переключения между разными состояниями МФС реакция ФЦП является побочной и мешает процессу переключения. Однако, если реакция ФЦП обратима, её также можно использовать в качестве механизма работы молекулярного фотопереклюателя на основе МФС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 0089-2019-0003.

Температурная динамика поверхности оксидов и гидроксида алюминия в процессах гидратации и дегидратации

Вайнер Б. Г.^{1,2}, Володин А. М.³, Шепелин А. В.²

1. ИФП СО РАН, г. Новосибирск

2. НГУ, г. Новосибирск

3. ИК СО РАН, г. Новосибирск

Оксиды алюминия разного фазового состава и морфологии служат основным материалом для современных адсорбционных и каталитических технологий. Однако, динамика и тепловые эффекты взаимодействия их поверхности с адсорбтивом обычно остаются скрытыми.

В работе детально исследованы тепловые процессы, сопровождающие изменение влажности среды вокруг образцов: гидроксид Al (псевдобемит Pural, $S_{уд.} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{уд.} = 205 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный из предыдущего прокалкой при 650°C , а также рентгеноаморфные Al_2O_3 , различающиеся удельной поверхностью – $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 550 \text{ м}^2/\text{г}$, приготовленные по золь-гель методу с последующей прокалкой в вакууме при 500°C [1].

Поведение таких наноструктурированных материалов в водных растворах известно из данных РФА. Интерес представляло изучение их свойств при низкотемпературной гидратации и дегидратации в парах воды.

Измерения проводились методом матричного тепловидения [2]. Как пример, на рис. 1 представлены тепловые эффекты при многократных циклах десорбция-адсорбция молекул H_2O . Хорошо видно попарное сходство кинетики для аморфных (кривые А и В) и окристаллизованных (С и D) образцов. Важным результатом, который следует из рис. 1, служит повторяемость поведения кривых от цикла к циклу, что свидетельствует о воспроизводимости состояния поверхности в процессах сорбции.

Результаты подтверждают высокую чувствительность и информативность тепловизионного метода применительно к изучению гетерогенных систем.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00956.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carnes C. L., Kappoor P. N., Klabunde K. J., Bonevich J. // Chem. Mater., 2002, vol. 14, no. 7, pp. 2922-2929.
2. Vainer B. G. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, vol. 41, no. 6, pp. 065102.

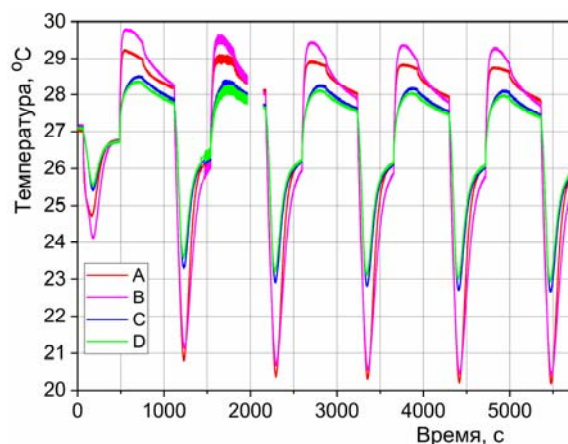


Рис. 1. Температурная динамика предварительно прогретых до 450°C (3 часа) гидроксида и оксидов Al в циклах "десорбция-адсорбция" H_2O .

Синтез и исследование пористых нанокомпозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co

Васильев А.А.^{1,2}, Дзидзигури Э.Л.², Ефимов М.Н.¹, Жилиева Н.А.¹, Муратов Д.Г.¹, Карпачева Г.П.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. НИТУ «МИСиС», Москва

В данной работе предложен новый метод формирования металл-углеродных нанокомпозитов с высокопористой углеродной матрицей и равномерным распределением биметаллических наночастиц Fe-Co. Особенность метода заключается в одностадийном процессе синтеза пористого углеродного носителя и восстановления солей металлов с образованием наночастиц твердого раствора Fe-Co под действием ИК-излучения.

В качестве прекурсора углеродной матрицы использовался промышленный хитозан (500 кДа), полученный щелочным деацетилизацией крабового хитина (степень деацетилирования ~ 83 %). Пористые нанокомпозиты ИК-ХТП/Fe-Co получали в одностадийном синтезе в условиях ИК-нагрева прекурсора на основе совместного раствора хитозана и солей металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), пропитанного раствором KOH, в диапазоне температур 500 – 900 °C.

Показано, что предложенная методика позволяет повысить удельную площадь поверхности нанокомпозита с 75 до 1400 м²/г по сравнению с традиционным методом синтеза.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всем диапазоне температур синтеза происходит полное восстановление металлов с формированием твердого раствора Fe-Co на основе ОЦК-решетки α -Fe. По экспериментально определенным значениям параметров решетки проведена оценка состава твердого раствора, который оказался близким к заданному (1:1).

Методом просвечивающей электронной микроскопии зафиксированы металлические наночастицы сферической или эллипсоидальной формы, достаточно равномерно распределенные в ИК-пиролизованной полимерной матрице.

Гибридные системы контролируемого высвобождения на основе антибактериальных препаратов диоксидина и гентамицина, наночастиц металлов и биополимерных матриц

*Верная О.И.¹, Шабатин В.П.¹, Нуждина А.В.¹, Семенов А.М.²,
Шабатина Т.И.¹, Мельников М.Я.¹*

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва,

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

Успехи современной фармакотерапии в значительной степени связывают не только с получением новых лекарственных веществ, но и с разработкой принципиально новых лекарственных форм, позволяющих повысить эффективность известных лекарственных веществ и обеспечить их пролонгированное действие.

Гибридные композиты гентамицина и диоксидина с наночастицами серебра и меди были получены методом криохимического синтеза. Согласно данным РФА, ПЭМ, СЭМ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, полученные системы представляют собой частицы лекарственного препарата размером 30-300 нм, внутри которых включены наночастицы серебра размером 1-30 нм или меди размером 1-5 нм. Для полученных систем наблюдалось синергетическое возрастание антибактериальной активности по сравнению с индивидуальными компонентами.

Композиты наночастиц металлов с лекарственными препаратами были включены в широкопористые (10-200 мкм) биополимерные матрицы* на основе хитозана, желатина, бычьего сывороточного альбумина (БСА) и альгината кальция. В зависимости от природы и условий синтеза матрицы высвобождение лекарственных препаратов протекает от 40 минут до 3 суток. Включение наночастиц металлов, антибактериальных препаратов и гибридных систем на их основе в матрицы на основе желатина, альгината и БСА не приводит к изменению установленной для гибридных наночастиц закономерности возрастания их антибактериальной активности: наночастицы металлов < антибактериальный препарат < Cu/антибактериальный препарат < Ag/антибактериальный препарат. Единственной матрицей, для которой наблюдалось нарушение наблюдаемой закономерности для антибактериальной активности была хитозановая. Представляется возможным, что гибридные системы Ag/диоксидин и Cu/диоксидин более сильно взаимодействуют с хитозановой матрицей, чем их отдельные компоненты, что приводит к некоторому снижению антибактериальной активности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13- 10365.

* Авторы благодарят заведующую лабораторией криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН д.х.н., профессора Лозинского В.И. за предоставление матриц.

Исследование твердости и теплопроводности алюминиевого композита с графеновыми наноструктурами.

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

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

2. ФГУП “НИИСК”, Санкт-Петербург

Алюминий широко используется в промышленности в качестве конструкционного материала из-за своей низкой плотности $2,71 \text{ г/см}^3$ (низкого удельного веса), а также низкой себестоимости. Главным недостатком алюминия является его низкая твердость. Также высокая теплопроводность алюминия в 237 Вт/(м*К) может быть как достоинством (алюминий как теплоотвод), так и недостатком (алюминий как теплоизолятор). Для улучшения свойств алюминия активно используется метод создания композиционных материалов с наноуглеродными добавками, в частности с графеновыми наноструктурами (ГНС) за счет их высоких механических и теплофизических свойств.

Для получения ГНС нами был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который позволяет получать большие объемы ГНС (килограммы и более). Внешний вид ГНС представлен на рисунке 1.

ГНС подвергались УЗ перемешиванию с алюминиевым порошком марки ПА-4 в течение 2 минут с последующей сушкой и перемешиванием смеси в смесителе типа “пьяная бочка” в течение 5 минут. Компактирование смеси производилось методом спекания при давлении в 1 ГПа, температуре $550\text{--}850^\circ\text{C}$ и времени выдержки 10 сек. Концентрация ГНС составляла 0,5-16 масс. %.

Используя в качестве наполнителя ГНС нам удалось повысить твердость композита по сравнению с чистым алюминием с 25 до 50 НВ (в 2 раза), а также снизить теплопроводность с 237 до 45 Вт/(м*К) (более чем в 5 раз) сохранив низкую плотность в диапазоне $2,6\text{--}2,7 \text{ г/см}^3$.

Детонационный синтез 2D углеродных структур

¹Возняковский А.П., ²Возняковский А.А., ³Долматов В.Ю.

¹ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург

²ФТИ РАН, Санкт-Петербург

³СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург

Детонационный синтез наноуглеродов хорошо отработан и применяется для получения 3D наноуглеродов – детонационных наноалмазов. Основу синтеза составляет детонационное разложение сплава 2,4,6-тринитрометилбензола (TNT) и 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX) состава (TNT/RDX=60/40). К настоящему времени достоверно установлено, что в получаемые в условиях детонационного синтеза 3D наноуглероды (детонационные наноалмазы) примерно на 95 % формируются из атомов углерода, входящих состав молекул TNT [1]. Таким образом, роль RDX в составе заряда сводится к формированию дополнительной энергии взрывного разложения, необходимой для образования высокоорганизованных 3D углеродных структур. Следует отметить, что непосредственным продуктом детонационного синтеза является физически неразделяемая смесь 3D наноуглерода и, так называемого, «аморфного углерода». Причем, в зависимости от конкретных условий детонационного синтеза, содержание «аморфного углерода» в продукте синтеза может составлять 30-60 % масс. Исходя из химии атома углерода, естественно предположить, что атомы углерода, формирующие частицы «аморфного углерода» не являются кластерами атомов углерода, но являются продуктом процессов самоорганизации в некие простейшие структуры. Можно предположить, что наиболее термодинамически выгодным является идущий с наименьшей потерей энтропии системы процесс формирования 2D углеродных структур с sp^2 организацией. Исключив из состава заряда RDX, можно попытаться полностью сместить процесс детонационного синтеза к формированию 2D углеродных структур. 2D углеродные структуры в зависимости от количества образующих их атомов углерода могут формировать от частиц саж до графеновых структур. Такой вариант детонационного синтеза может оказаться полезным при решении важной экологической проблемы – утилизации боеприпасов с законченным сроком хранения. А именно, замена их уничтожения подрывом, на процесс утилизации в процессе детонационного синтеза с формированием продукта с добавленной стоимостью.

В работе приводятся экспериментальные данные по исследованию порошков 2D углеродных структур, полученных при взрывном разложении TNT в условиях процесса детонационного синтеза. Анализ полученных взаимодополняющих данных, полученных сочетание спектральных методов и метода электронной микроскопии, позволил заключить, что полученные частицы порошка по своей структуре хорошо совпадают с данными, характерными для 2D графеновых структур ($\rho=2,10985 \text{ г/см}^3$, $S_{sp}=559 \text{ м}^2/\text{г}$).

***P,S*-бидентатные лиганды фосфитной природы в катализируемых палладием асимметрических превращениях**

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

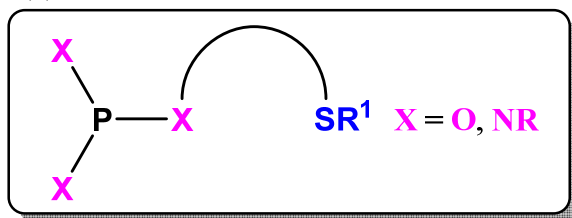
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

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

Асимметрический металлокомплексный катализ является одним из наиболее эффективных инструментов синтеза энантиоцистых или, в общем случае, энантиоизбыточных органических и элементоорганических соединений. Активность и стереоселективность металлокомплексных катализаторов в значительной мере определяются правильной стратегией дизайна соответствующих хиральных лигандов, в первую очередь фосфорсодержащих, тысячи представителей которых были использованы в разнообразных асимметрических превращениях. Тем не менее, подавляющее большинство таких лигандов в составе соответствующих металлокомплексов способны катализировать с той или иной энантиоселективностью лишь определенный тип химических превращений, либо одну конкретную реакцию. Достаточно универсальные лиганды весьма немногочисленны, а высокая стоимость существенно сдерживает их широкое практическое применение.

Дальнейшее развитие дизайна и синтеза хиральных фосфорсодержащих лигандов обусловлено: возрастающей потребностью в новых эффективных индукторах хиральности, достаточно несложно получаемых из доступных энантиоцистых исходных соединений; необходимостью увеличения массива экспериментальных данных, значимых для установления закономерностей асимметрической индукции в металлокатализе; важностью преодоления патентных ограничений на использование ряда известных лигандных серий.

Важный вклад в прогресс современного асимметрического металлокомплексного катализа вносят лиганды фосфитной природы. Они характеризуются синтетической доступностью, устойчивостью к окислению и выраженной π -акцепторной способностью. Наличие дополнительного донорного атома серы существенно расширяет их возможности в реакциях металлокатализа. Рассмотрен вклад *P,S*-бидентатных лигандов фосфитного типа в энантиоселективные Pd-катализируемые процессы аллильного замещения и циклоприсоединения.



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

Размерный эффект в адсорбции водорода на поверхности золотых наночастиц

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. Золотые наночастицы используются в каталитических реакциях гидрирования ненасыщенных органических соединений, карбонильных соединений, нитросодержащих соединений, гетерогенного гидроформилирования олефинов, гидрохлорирования алкинов. В этих процессах важную роль играют диссоциативная адсорбция молекулярного водорода и взаимодействие образующегося атомарного водорода с поверхностью наночастиц.

Непосредственно хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц была обнаружена сравнительно недавно [1-3]. Причиной 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. В настоящей работе продемонстрировано влияние размера наночастиц золота на их способность диссоциативно адсорбировать водород на своей поверхности.

Наночастицы наносились на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом пропитки. Для этого на подложку наносили водный раствор HAuCl_4 с концентрацией металла 5×10^{-6} г/мл. Затем образец сушили, помещали в вакуумную камеру и прокаливали в условиях сверхвысокого вакуума при $T \sim 700$ К. Полученные таким образом образцы экспонировались в 2000 Ленгмюр H_2 . Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что H_2 диссоциативно хемосорбируется на поверхности наночастиц размером 4-8 нанометров. При увеличении размеров наночастиц до 10 нм и выше хемосорбция водорода не фиксируется.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00195)

Литература:

1. Maela Manzoli, Anna Chiorino, Floriana Vindigni, Flora Boccuzzi, *Catalysis Today* 181 (2012) 62– 67;
2. Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A., Kharitonov V.A., Shub B.R. // *Nanotechnologies in Russia*, 2013, V.8, №1-2, pp. 36-45
3. I.P. Silverwood, S.M. Rogers, S.K. Callear, S.F. Parker and C.R. A. Catlow, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 533; William L. Watkins and Yves Borensztein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 27397

Структурные особенности и реакционная способность перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Цыбуля С.В.^{1,2}, Исупова Л.А.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Твердые оксиды со структурой перовскита интенсивно исследуются в последние десятилетия в связи с широким и уникальным набором физико – химических свойств. Определенные свойства, такие как, эффект колоссального магнитного сопротивления, зарядового упорядочения, магнитный калориметрический эффект и др. эффекты обуславливаются достаточно лабильной структурой исходного соединения с общей формулой ABO_3 .

Твердые растворы $(\text{La,Ca})\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ также могут использоваться в качестве активных и стабильных катализаторов полного окисления в процессах газоочистки. Введение катионов Ca^{2+} в подрешетку La повышает подвижность анионов O^{2-} в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов в реакциях глубокого окисления, но снижает их термическую и структурную стабильность в средах с пониженным содержанием кислорода.

В настоящей работе проведено исследование твердых растворов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезированных методом полимерно-солевых композиций при температуре 900 °С со структурой перовскита в реакции окисления метана до температур 600 °С. Показано, что при данной температуре происходит полная конверсия метана для всех составов, однако характер зависимости степени конверсии для более низких температур не является линейным и зависит от химического состава.

Методом ПЭМВР показано формирование планарных дефектов в направлении кристаллографических плоскостей (101) в структуре перовскита на стадии синтеза твердых растворов. При изучении микроструктуры катализаторов после проведенной реакции методом ПЭМВР обнаружены частицы Ca-Mn-O , со структурой CaO на поверхности перовскита. Размер данных частиц не превышает 10 нм, а степень покрытия перовскитной фазы зависит от степени замещения катионами Mn.

Проведение *in situ* РФА и термогравиметрических экспериментов по прокаливанию исходных образцов в токе He показало аналогичное формирование частиц Ca-Mn-O на поверхности перовскитной фазы. Таким образом, в условиях недостатка кислорода при повышенных температурах в твердых растворах со структурой перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ происходит формирование микрогетерогенной структуры $\text{CaO} - \text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Работа поддержана грантом РФФ № 18-73-00139

Молекулярные и энергетические свойства тетразола и большого числа его производных

Голубев В.К.^{1,2}

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Тетразол является одним из наиболее часто используемых строительных молекулярных блоков при разработке большого числа новых энергетических материалов. Этим объясняется широкий интерес к исследованию свойств как его самого, так и большого числа его производных. В данной работе приведены результаты расчетного сопоставительного исследования и анализа разнообразных молекулярных и энергетических свойств около сорока производных тетразола. Это разнообразные amino-, метил-, метокси-, нитро-, фенил-, винил-, азидо-, циано-, и некоторые другие производные тетразола. Среди наиболее простых из рассмотренных веществ можно для примера указать такие, как 5-амино-1H-тетразол, 5-метил-1H-тетразол, 5-метиламино-1H-тетразол, 5-метокси-1H-тетразол, 5-нитро-1H-тетразол, 5-фенил-1H-тетразол, 5-азидо-1H-тетразол, 5-циано-1H-тетразол, 5-амино-2-метилтетразол, 1-фенил-5-метилтетразол, 5-винил-2-метилтетразол, 1-амино-5-азидотетразол, 2-метил-5-цианотетразол. Молекулярные свойства всех веществ определялись с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. В методе теории функционала плотности использовались гибридный функционал B3LYP и два основных базисных набора электронных функций, 6-31+G(d) и 6-311++G(2d,2p). Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул, их инфракрасные и рамановские спектры. Энтальпии образования молекул рассчитывались с использованием методов атомизации и изодесмических реакций. Для этого в основном использовался метод полного базисного набора в реализации CBS-3BQ. Энтальпии сублимации, необходимые для определения стандартных энтальпий образования веществ, оценивались с использованием эмпирических методов, калибровка которых производилась на основе результатов расчетов и известных для некоторых рассмотренных веществ экспериментальных данных. Для отдельных групп молекул также рассматривались их свойства в ионизированном и возбужденном состояниях, определялись основные первичные механизмы их разложения. Для определения энтальпий образования молекул, наряду с указанным методом, использовались также реализации CBS-4M и CBS-APNO метода полного базисного набора и метод Гауссиан-*n* в реализациях G3 и G4. Был выполнен полный совместный анализ всех полученных в работе результатов. В конечном итоге эти результаты позволяют более обоснованно подходить к определению свойств реальных энергетических материалов, молекулы которых включают в себя тетразол или его комплексы с рассмотренными молекулярными группами.

Синтез ультратугоплавкого композита Ta_4ZrC_5 методом электротеплового взрыва под давлением

Щербаков В.А.¹, Грядунов А.Н.¹, Нуртас А.А.²

¹ИСМАН, Черноголовка,

²МИСиС, Москва

В ИСМАН разработан эффективный метод получения ультратугоплавких керамических композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Данный метод исключает длительные (многочасовые) промежуточные стадии получения и измельчения тугоплавких соединений. Достоинствами метода являются: простота аппаратного оформления, практическое отсутствие затрат электроэнергии, высокая производительность и качество целевого продукта. Его применение впервые позволило получить в одну технологическую стадию ультратугоплавкий композит Ta_4ZrC_5 .

Для определения оптимальных условий синтеза проводили термодинамический анализ исходной химической системы $Ta-Zr-C$, который показал, что равновесными продуктами синтеза являются твердые тугоплавкие соединения TaC , ZrC .

Однофазный ультратугоплавкий композит получен при использовании механически активированной смеси порошков тантала, циркония и углерода. Изучено влияние механической активации на формирование фазового состава и микроструктуры керамического композита Ta_4ZrC_5 . Без активации реакционной смеси в ходе ЭТВ формируется неоднородный композит, содержащий два твердых раствора: первый на основе карбида тантала, второй – на основе карбида циркония. Показано, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двух стадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и циркония в течение одного часа, а на второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут. Использование предварительной механической активации реакционной смеси позволяет в ходе экзотермического взаимодействия в условиях ЭТВ под давлением 100 МПа сформироваться однофазному композиту Ta_4ZrC_5 с размером частиц 2–3 мкм. Остаточная пористость композита составляет менее 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 19-08-01085А) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

Пьезоэлектричество в наносетках из графена и нитрида бора

Демин В.А.¹, Суханова Е.В.^{2,3}, Квашинин Д.Г.^{1,3}, Чернозатонский Л.А.¹

1. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

2. Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

3. Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва

Пьезоэлектрические материалы используются во множестве приложений, требующих связь между электрическим полем и механической деформацией. В этой работе исследованы пьезоэлектрические свойства наносеток на основе «сэндвич» гетероструктур из графена и нитрида бора.

Монослойные графен (G) и нитрид бора (BN) – структурные аналоги, имеющие гексагональную решетку. Первый является полуметаллом, а второй – диэлектриком. В отличие от BN, G имеет центр инверсии, несмотря на одинаковую геометрическую структуру. По этой причине G не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Однако, графен может стать пьезоэлектриком при изменении его симметрии. К примеру, путем создания треугольных отверстий [1].

В работе рассмотрены различные конфигурации бислоев, состоящих из графена и нитрида бора: G/G, G/BN, BN/BN. При создании в них периодически расположенных замкнутых треугольных отверстий образуются межслоевые связи, причем в случае G/BN бислоя атомы графена могут соединяться с атомами азота или бора.

DFT расчет тензора пьезоэлектрических коэффициентов показал, что наибольшим коэффициентом обладает наносетка G/BN с соединением слоев через связи C-N. Значение коэффициента $e_{22}=7\cdot 10^{-10}\text{C/m}$, что превосходит соответствующий коэффициент чистого нитрида бора в 5.7 раз. Этот эффект объясняется появлением дополнительного заряда на замкнутых краях треугольного отверстия.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 17-02-01095 а (В.Д., Д.К. и Л.Ч) и 18-32-20190 мол_а_вед (Е.С.).

[1]. S. Chandratre and P. Sharma, Applied Physics Letters, 2012, 100, 023114.

In vitro исследования гидролитической деградации биоразлагаемых полимеров методом акустической микроскопии

Демина В.А.^{1,2}, Мороков Е.С.³, Седуш Н.Г.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2}

1 - НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

2 – ИСПМ РАН, г. Москва

3 – ИБХФ РАН, г. Москва

Полимеры являются одним из перспективных материалов в регенеративной медицине. Использование биополимеров в медицине требует прогнозирования изменения внутренней структуры и свойств, включая упругие и прочностные характеристики имплантируемого материала, при его деградации в среде организма. Обычно оценка деградации полимера связана с определением изменения молекулярной массы, кристалличности, механической прочности. Использование акустической микроскопии позволяет получить информацию об изменении микроструктуры в объеме изделия на одном образце в течение всего времени разложения.

В данной работе высокочастотная акустическая микроскопия была применена для характеристики биополимеров в течение периода гидролитической деградации 0-6 месяцев при температуре 37 ° С. Данный метод позволил визуализировать такие особенности структуры полимера, как распределение кристаллической фазы, наличие воздушных включений и пустот, неоднородности микроструктуры. Было показано, что скорость звука в аморфных и частично кристаллических образцах PLLA характеризуется одинаковыми значениями, однако внутренняя микроструктура имеет существенное различие в акустических изображениях. Первые изменения в структуре наблюдались через 19 недель гидролиза, когда в обоих образцах PLLA появлялись отдельные пустоты. Генерация и рост полостей в объеме аморфного и частично кристаллического образца PLLA были визуализированы только в аморфных областях. Результаты акустической микроскопии показывают, что в образце PDLA изменение микроструктуры по объему во время гидролиза неоднородно; есть области с измененной структурой и почти неизменными областями, которые сохраняют первоначальную микроструктуру в течение длительного времени. Увеличение скорости звука в образце PLCL с 2,11 до 2,17 км/с за 8 недель гидролиза связано с ростом кристалличности лактидного блока с 7 до 50%, что было подтверждено методом DSC и рентгеноструктурным анализом. Снижение значения до 2,00 км / с на 19 неделе эксперимента связано с образованием внутренних полостей, которые наблюдались на акустических изображениях.

Активность наноразмерных цеолитов в реакции крекинга углеводородов в жидкой среде.

Дементьев К.И.¹, Паланкоев Т.А.¹, Кузнецов П.С.¹, Абрамова Д.С.^{1,2},
Махин Д.Ю.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

1. ИНХС РАН, г. Москва
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Одной из особенностей развития процесса каталитического крекинга является утяжеление сырья процесса. Однако переработка остаточного сырья с использованием традиционных цеолитных катализаторов связана с рядом серьезных проблем: низкая селективность по целевым продуктам, повышенное коксообразование, быстрая дезактивация катализатора вследствие закупорки пор. Основной причиной описанных проблем является затрудненная диффузия крупных молекул сырья в узких порах цеолитов; таким образом, актуально создание новых каталитических систем, свободных от диффузионных ограничений [1].

Перспективным подходом, позволяющим увеличить как активность катализатора, так и его устойчивость к дезактивации, является наногетерогенный катализ, заключающийся в уменьшении размера частиц катализатора вплоть до нескольких нанометров [2]. Столь малые частицы могут быть сформированы *in situ* из прекурсора, диспергированного в инертной среде либо непосредственно в сырье процесса; реакция при этом проводится в трехфазной системе. Основной проблемой применения этого подхода к крекингу углеводородов является сложность формирования активных кислотных твердых контактов в жидкой дисперсионной среде.

В настоящей работе оценена каталитическая активность порошков цеолитов трех различных типов – Y, ZSM-5 и Beta – в реакции крекинга н-алканов C₂₀-C₃₅ в трехфазном реакторе в следующих условиях: температура 300-380 °С, давление водорода 7 атм, содержание катализатора 1% масс. Перед реакцией цеолиты были измельчены в шаровой мельнице при одинаковых условиях. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает цеолит Beta, причем крекинг алканов с заметной скоростью протекает уже при температуре 300 °С. В продуктах крекинга преобладают углеводороды C₄-C₁₂, состоящие, в основном, из изомерных углеводородов. Активность цеолита Beta в реакции крекинга, как и других изученных цеолитов, при этом четко коррелирует со средним размером частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-30046)

Список литературы:

1. A. Corma. *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 298–312, May 2003.
2. S.N. Khadzhiev. *Pet. Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–15, Jan. 2011.

Моделирование фемтосекундной динамики фотоиндуцируемой десорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли

Дозморov Н.В.^{1,2}, von Vangerow J.³, Mudrich M.³, Бакланов А.В.^{1,2}

1. Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

2. Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск

3. Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Freiburg, Germany

Гелиевая нанокapля – квантовая система конечного размера, позволяющая эффективно захватывать и охлаждать атомы, молекулы и кластеры для дальнейшего изучения их динамики. Одной из интересных систем для изучения взаимодействия молекул с нанокapлями являются щелочные металлы. Несмотря на то, что процессы образования комплексов «гелиевая нанокapля – щелочной металл» хорошо изучены экспериментально, данные по обратному процессу – десорбции щелочного металла с поверхности гелиевой нанокapли отсутствуют.

Для изучения процессов десорбции щелочных металлов с поверхности гелиевой нанокapли с фемтосекундным временным разрешением ранее были проведены эксперименты по изучению поведения системы «рубидий-гелиевая нанокapля» под действием лазерного излучения [1]. В данных экспериментах использовалась фемтосекундная техника «накачка-зондирование» с измерением времяпролетного масс-спектра и карт скоростей (velocity map imaging [2]) ионов рубидия.

В рамках данной работы требовалось провести квантово-механическое моделирование динамики фотодесорбции атомов рубидия с поверхности гелиевой нанокapли и провести сравнение с результатами классического моделирования и экспериментальными данными, полученными в работе [1]. Для описания электронных состояний в комплексе рубидий-гелиевая нанокapля использовалась псевдо-двухатомная модель. Распространение волнового пакета рассчитывалось с помощью метода расщепления экспоненциального оператора (exponential split operator method). Взаимодействие волнового пакета с лазерным излучением рассчитано в приближении теории возмущения. Все численные расчеты проведены с использованием пакета для моделирования эволюции волновых пакетов Wavepacket для Matlab и системы Wolfram Mathematica.

*Благодарность: Работа выполнена при поддержке
Российского Научного Фонда (16-13-10024)*

[1] Vangerow J. v., John O., Stienkemeier F., Mudrich M. // J. Chem. Phys. 2015. Т. 143. № 3. С. 034302.

[2] Eppink A. T. J. B., Parker D. H. // Rev. Sci. Instrum. 1997. Т. 68. № 9. С. 3477-3484.

Разработка технологии получения детонационных наноалмазов подрывом тетрила и его бинарных зарядов.

Долматов В.Ю.¹, Малыгин А.А.², Дорохов А.О.³, Козлов А.С.¹, Марчуков В.А.¹,
Суцев В.Г.¹

1. ФГУП «СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург
2. СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
3. АО «Завод «Пластмасс», г. Копейск, Челябинской обл.

На процесс синтеза ДНА влияет значительное число управляющих факторов: состав заряда ВВ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность индуцирующего импульса, место инициирования, форма заряда, бронировка (оболочка) заряда ВВ и её состав. Было установлено, что оптимальным составом является смесь тротила и гексогена в массовом соотношении близком к 1:1. Однако, из-за удорожания тротила и гексогена, актуальным является расширение сырьевой базы ВВ. Наличие большого количества конверсионного тетрила (N-метил-2,4,6-тринитрофенилнитрамин) ставит вопрос об его использовании для получения ДНА. При безоболочном подрыве тетрила выход составил незначительную величину 0,37 % мас. При использовании водной бронировки выход ДНА из тетрила поднимается ~в 20 раз, достигая величины 5,3-7,36 % мас. Бинарные составы с тетрилом, при его содержании более 50 % мас. с тротилом, гексогеном и пикриновой кислотой (ПК) также дают выход ДНА в пределах 5,2-7,34 % мас.

Применение тетрила более целесообразно, так как исключается: применение дефицитного гексогена; опасная операция смешения тетрила с тротилом, гексогеном или ПК; операция дробления тротила или его перекристаллизация.

При одном и том же содержании тетрила в зависимости от второго компонента, содержание ДНА в АШ может изменяться очень разительно:

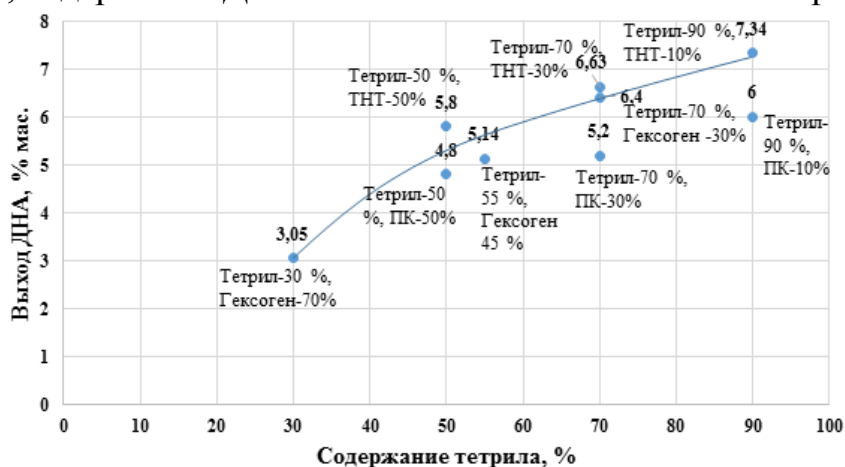


Рис. 1 Зависимость выхода ДНА от содержания тетрила в бинарных смесях.

Показано, что, согласно рентгенограммам, ДНА из классической тротил-гексогеновой смеси и из индивидуального тетрила идентичны.

Тепловое самовоспламенение и взрыв в конденсированной системе с дисперсией реакционной способности

Л.Н. Гак, Н.Н. Волкова, В.А. Дубовицкий
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Для веществ в конденсированном состоянии характерно наличие дисперсии реакционной способности частиц [1]. В связи с этим адекватной математической моделью, описывающей химическое превращение является т.н. полихроматическая кинетическая система дифференциальных уравнений, содержащая функцию распределения частиц по ансамблям, определяющая связь изменения во времени концентраций в ансамблях с общей температурой. Для гомогенной неизотермической конденсированной системы естественна классическая постановка задачи о тепловом самовоспламенении и взрыве. Особую актуальность эта тематика имеет для перспективных современных ракетных топлив. Твердые топлива высокоскоростных летательных аппаратов с воздушно-реактивными двигателями подвержены воздействию как положительных, так и отрицательных температур, что может привести к изменению состава композиции из-за реакций, протекающих при термическом распаде, а в случае недостаточного отвода тепла к воспламенению. В представленной работе в рамках полихроматической кинетической модели впервые поставлена задача получения условий самовоспламенения, которые формализованы как критические условия рождения в спектре якобиана системы положительного собственного числа. В общем случае для анализа применяется численное интегрирование дифференциальных уравнений в комбинации с QR-алгоритмом диагонализации якобиана. Проводится сравнение критических условий для точной полихроматической модели и приближений в рамках теории нулевого выгорания Семёнова [2], квазистационарной теории Мержанова-Дубовицкого [3], метода сечения ансамблей Лебедева [1]. Рассмотрен пример приложения метода для образца перспективного ракетного топлива с ранее вычисленными предэкспонентом и тепловым эффектом реакции термораспада, функцией распределения ансамблей по энергии активации. В данном примере из-за широкой дисперсии ансамблей приближённые подходы сильно занижают критического значения коэффициента теплоотвода.

[1] *А.И. Михайлов, Я.С. Лебедев, Н.Я. Бубен // Кинетика и катализ, 1964, 9(5), 1020; 1965, 10 (6), 48.*

[2] *Худяев С.И., Пороговые явления в нелинейных уравнениях. М.: Физматлит, 2003*

[3] *Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. // Ж. физ. химии, 1960, т.34 (10), 2235-2241.*

Повышение эффективности лекарственных средств путем включения их молекул в механохимически синтезированные системы доставки, сформированные растительными метаболитами

*Душкин А.В.¹, Толстикова Т.Г.², Хвостов М.В.², Поляков Н.Э.³,
Мордвинов В.А.⁴, Халиков С.С.⁵*

1. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
2. Институт органической химии СО РАН, Новосибирск;
3. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск;
4. Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск.
5. Институт элементоорганической химии РАН, Москва.

Приведены новые результаты в области применения механохимических твердофазных процессов образования твердых «фармацевтических» дисперсий для улучшения токсико-фармакологических характеристик используемых лекарственных веществ. Физико-химические принципы модификации основываются на образовании супрамолекулярных систем – «носителей» лекарственных молекул. При этом супрамолекулярные структуры формируются растительными высокомолекулярными метаболитами – полисахаридами и сапонинами. Это обеспечивает значительное увеличение растворимости, биодоступности и фармакологической активности при снижении действующих доз в 2-100 раз и сохранении их базового действия. Также обсуждаются применение различных типов механохимического оборудования и примеры эффективности применения описываемого подхода [1-3].

1. R. Kong, M.V. Khovstov, Tolstikova, A.V. Dushkin and others , Enhanced solubility and bioavailability of simvastatin mechanochemically obtained complexes // Intern. J.of Pharm., 2017, V.534, P.108-118.
3. E. S. Meteleva, N. E. Polyakov, T. Tolstikova, V. Mordvinov, A. Dushkin, and others, Physicochemical Properties and Anti-Opisthorchosis Effect of Mechanochemically Synthesized Solid Compositions of Praziquantel with Glycyrrhizic Acid Disodium Salt // Dokl. Biochem. and Biophys., 2018, Vol. 481, pp. 228–231.
3. Q.Zhang, N. E. Polyakov, M. V.Khvostov, T. G. Tolstikova, Alexandr V. Dushkin, WeiKe Su, and others, Preparation of curcumin self-micelle solid dispersion with enhanced bioavailability and cytotoxic activity by mechanochemistry // Drug Delivery, 2018, Vol. 25, №1, p. 198-209.

Исследования выполнены при поддержке проекта РФФИ № 17-43-540175 p_а и проекта Миннауки и Высшего образования РФ № АААА-А17-117030310275-2.

Применение супрамолекулярных комплексов тебуконазола как систем доставки его молекул для инновационных средств защиты злаковых культур

*Евсеенко В.И.¹, Метелева Е.С.¹, Душкин А.В.¹, Теплякова О.И.²,
Власенко Н.Г.², Халиков С.С.³, Поляков Н.Э.⁴*

1. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
2. Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, р.п. Краснообск, Новосибирская область
3. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
4. Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Для создания инновационных комплексных протравителей семян использован механохимический метод получения супрамолекулярных комплексов тебуконазола (ТБК). Применение полисахарида арабиногалактана, глицирризиновой кислоты и ее динатриевой соли, а также сухого экстракта корня солодки в качестве веществ, формирующих супрамолекулярные системы, включающие в свою структуру молекулы ТБК, позволило получить препараты протравителей семян с улучшенными экологическими и биологическими свойствами. Полученные композиции на основе ТБК в лабораторных и полевых условиях показали высокую эффективность в отношении патогенной микрофлоры при обработке семян яровой пшеницы и ячменя, в подавлении развития обыкновенной корневой гнили, отсутствие ретардантного эффекта и положительное влияние на продуктивность этих культур.

Кроме того, подобный состав использовался для обработки растений на определенной стадии их развития в полевых условиях. Результатом было повышение продуктивности до 10-15%. Кроме того, композиции позволяют снизить норму расхода ТБК до 2 раз.

1. Е.С. Метелева, В.И. Евсеенко, О.И. Теплякова, С.С. Халиков, Н.Э. Поляков, И.Е. Апанасенко, А.В. Душкин, Н.Г. Власенко. Нанопестициды на основе супрамолекулярных комплексов тебуконазола для обработки семян злаковых культур // Химия в интересах устойчивого развития, 2018, №26, С. 279-294.
2. Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Бурлакова С.В., Евсеенко В.И., Душкин А.В., Эффективность фунгицидных препаратов тебуконазола на основе его супрамолекулярных комплексов с растительными метаболитами при выращивании яровой пшеницы // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки, 2018, 48, № 5, с. 5-13

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект (No. 15-29-05835), и Правительства Новосибирской области.

Изучение механизмов деоксигенации карбоновых кислот на Pt-Sn катализаторах методом функционала плотности

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

1. ИНХС РАН, Москва

2. ИК СО РАН, Новосибирск

3. НИУ ВШЭ, физический факультет, Москва

По мере увеличения доли возобновляемого сырья в сырьевой базе промышленной органической химии растёт значение реакций деоксигенации различных субстратов, в т.ч. карбоновых кислот.

Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор, приготовленный из оригинального гетерометаллического комплекса-предшественника со связями Pt-Sn, с мольным соотношением Sn:Pt=5:1, на поверхности которого присутствуют наноразмерные частицы интерметаллических соединений PtSn_x и металлической платины с размерными параметрами 3-5 нм, а также высокодисперсные частицы оксидов олова (2+; 4+) с размером менее 1 нм, показал высокую селективность в реакции гидродеоксигенации сложных эфиров. В данной работе изучаются реакции деоксигенации пропионовой кислоты на том же катализаторе.

Теоретический анализ возможных механизмов реакций на модельных кластерах Pt_xSn_y проведён методом DFT (PBE/SBK), программа ПРИРОДА 19.

Изучены наиболее вероятные молекулярные механизмы деоксигенации:

1. Последовательное восстановление пропионовой кислоты через пропаналь в 1-пропанол (каждая из стадий восстановления может протекать как по синхронному механизму, так и по последовательным).
2. Декарбоксилирование, начинающееся с отрыва β-углеродного атома.
3. Декарбонилирование, начинающееся с разрыва связи C-O или с отрыва β-углеродного атома.

Расчёты показывают, что на кластерах с высоким содержанием олова наиболее вероятной является реакция последовательного восстановления пропионовой кислоты через пропаналь в 1-пропанол, в то время как на Pt и при небольшом содержании Sn более вероятными являются реакции декарбонилирования и декарбоксилирования.

Расчёты подтверждают, что Pt, как и интерметаллиды Pt_xSn_y, не проявляют каталитических свойств в дегидратации спирта (вероятно, за это отвечают бренстедовские кислотные центры подложки), но могут проявлять активность в гидрировании олефина в алкан.

Таким образом, Pt-Sn/Al₂O₃-катализаторы с высоким содержанием олова могут использоваться для деоксигенации карбоновых кислот без потери углеродной массы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Расчет поверхностного натяжения жидкость – пар в щелевидных порах

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

В системе связанных щелевидных пор (при наличии химического равновесия вещества внутри всей поровой системы) форма мениска и его поверхностное натяжение зависят от свойств трех фаз: твердых стенок пор, пара и жидкости внутри пор, находящихся в паро-жидкостном равновесии. Сформулированы критерии на организацию расчетов в области трехфазного контакта твердое – жидкость – пар и исследованы размерные эффекты для величин контактного угла в зависимости от сечения поры.

Переходная область межфазной границы жидкость – пар между стенками щелевидной поры представляет собой сложную неоднородную систему, в которой плотность вещества меняется как по ширине поры, так и вдоль переходной области между паром и жидкостью в зависимости от ширины щелевидной поры и потенциала ее стенок. От получаемых молекулярных распределений вещества между стенками пор зависят локальные значения кривизны мениска и поверхностного натяжения.

Разработана методика расчета поверхностного натяжения мениска в трехфазной системе твердое – жидкость – пар на базе модифицированной модели решеточного газа (ММРГ) системы пар – жидкость в строгом соответствии с термодинамическим определением, данным 140 лет назад Гиббсом для любой кривизны границы. ММРГ обеспечивает расчет распределений молекул в распределенной модели переходной области границы раздела фаз с учетом мягкости решеточной структуры и смещений центра масс молекул внутри ячейки. Состояние сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга – Ли, а внутри переходной области равновесного мениска на каждом локальном участке дополнительно накладываются условия химического, теплового и механического равновесий.

Построены распределения плотности вещества по ширине поры и вдоль переходной области между стенками щелевидной поры. По ним находятся локальные значения поверхностного натяжения мениска. Рассчитаны зависимости размерных эффектов для величин контактного угла мениска вещества в паро-жидкостном равновесии между стенками щелевидной поры в зависимости от геометрии сечения поры и потенциала стенок поры.

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

Фронт ударной волны в лёгком инертном газе как модельные условия для исследования высокоэнергетичных соударений, экспериментальный подход

Зиборов В.С., Ефремов В.П., Ростилев Т.А., Фортков В.Е.
ОИВТ РАН, Москва

Структура и свойства фронта ударной волны, распространяющейся в бинарном газе, исследованы с помощью многоканальной эмиссионной спектроскопии и электростатического зонда, расположенного в ядре потока.

Экспериментальные условия позволили рассмотреть процессы энергообмена во фронте как взаимодействие изолированных холодных тяжелых молекул $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с фронтом ударной волны легкого благородного газа (He, Ar). Измерения проводились в слабых падающих ударных волнах (число Маха $M=(2,5\text{--}3,6)$) в высоковакуумной ударной трубе «Яшма» при равновесной температуре 850-1400 К и давлении 0,1–1,1 бар, концентрации $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $5 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Влияние тяжелых молекул на термодинамику было незначительным, а длина свободного пробега "тяжелых" молекул между столкновениями «тяжелый»-«тяжелые» превышала 1 мм.

Вблизи фронта ударной волны была обнаружена зона проводимости и измерена длина электронного предвестника, вызванные ионизацией и разделением заряда во фронте ударной волны. Найдена зависимость тока зонда от средней энергии парных соударений. Оценена концентрация свободных электронов. Показано, что фронт ударной волны в инертном газе с малой добавкой тяжёлых молекул представляет собой модельную среду для исследования парных соударений с энергиями $E \gg kT$.

Разработка полволоконного мембранного модуля для ЭКМО.

Иванов П.Л.

ФГБУН ИСПМ РАН, Москва

Технология экстракорпоральной мембранной оксигенации крови (ЭКМО) основана на использовании внеорганизменного насыщения венозной крови кислородом и одновременном удалении растворенного в крови углекислого газа с помощью мембранного газообмена.

Существующая технология производства мембранных картриджей для оксигенации состоит из нескольких этапов: Получение полого волокна полиметилпентена (ПМП) с порообразователем; Отмывка порообразователя; Нанесение тонкого слоя полидиметилсилоксана (ПДМС) на поверхность волокна; Сшивка слоя ПДМС; Модификация тонкого слоя ПДМС для нанесения полимерных антикоагулянтов; Нанесение на поверхность ПДМС полимерных антикоагулянтов и их ковалентная пришивка к поверхности волокна; Затем из волокна упаковывают в ткань с редким утком, ткань укладывается в маты, а маты сворачиваются в рулон на осевой катушке корпуса. После чего происходит компаундирование торцов и обрезка волокна, а затем герметизация заранее подготовленного корпуса.

Предложенная нами технология производства мембранных картриджей предлагает применение уже готовых ультрафильтрационных волокон с соответствующими характеристиками (физико-химические свойства материала и размеры пор на поверхности), с нанесением внутрь волокна гемосовместимого высокопроницаемого стеклообразного перфторированного полимера – перфторметилэтилдиоксида (ППФМЭД), растворимого в легко летучих перфторированных и экологически безопасных растворителях, что позволяет свернуть весь технологический процесс до одного этапа.

Величина коэффициента проницаемости по кислороду у ППФМЭД в 1,5 – 2 раза выше, чем ПДМС.

В результате, замена ПДМС на ППФМЭД обеспечит повышение потока кислорода через сплошной слой перфторированного полимера более чем в 2 раза при той же толщине покрытия и в 10-20 раз при снижении толщины покрытия до минимально возможной (так как трения между волокнами при намотке волокна нет). В свою очередь, повышение потока кислорода обратно пропорционально влияет на рабочую площадь мембраны (меньше площадь – меньше заполняемый объем крови), что является существенным показателем при применении ЭКМО.

Таким образом, применение ППФМЭД в качестве сплошного покрытия полых волокон позволяют достичь существенно более высокой эффективности процесса оксигенации и снизить материалоемкость и производственные затраты на модуль.

Влияние взаимодействия между компонентами металлоксидных нанокompозитов на их проводящие и сенсорные свойства

*Иким М.И.¹, Громов В.Ф.^{1,2}, Герасимов Г.Н.¹, Спиридонова Е.Ю.^{1,2},
Трахтенберг Л.И.^{1,2}*

1. ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва
2. АО «НИФХИ им. Л.Я. Капова», Москва

Исследовано влияние оксида церия на сенсорные свойства нанокompозитов $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ при детектировании водорода. Добавки оксида церия в этих композитах действуют на сенсорные процессы, протекающие на поверхности проводящих кристаллов и вследствие этого меняющие проводимость композитов.

Композиты получали методом импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 и SnO_2 раствором соли церия с последующим преобразованием соли в CeO_2 . Показано, что влияние оксида церия на сенсорный эффект резко меняется при переходе от композитов на основе In_2O_3 к композитам на основе SnO_2 . В то время как малые добавки CeO_2 к In_2O_3 приводят к увеличению сенсорного отклика, в системе $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ наблюдается заметное падение сенсорного отклика при введении CeO_2 .

Согласно результатам измерения ПЭМ, РФЭС и ЭДС принципиальное различие между исследованными композитами $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ состоит в различном взаимодействии между добавками CeO_2 и кристаллами In_2O_3 или SnO_2 в этих композитах. В системе $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ малые добавки CeO_2 практически не влияют на структуру кристаллов In_2O_3 , и действие частиц CeO_2 на сенсорный эффект обусловлено только контактами между частицами CeO_2 и кристаллами In_2O_3 , что приводит к химической сенсibilизации сенсорного эффекта.

В отличие от системы $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ при введении CeO_2 в нанокристаллический SnO_2 происходит изменение структуры токопроводящих кристаллов SnO_2 , по крайней мере, их поверхностных слоев, играющих определяющую роль в проводимости нанокompозита, в результате растворения CeO_2 в этих слоях. В результате такой модификации происходит ослабление связей Sn-O , вследствие чего увеличивается скорость самопроизвольной гибели кислородных анионов, участвующих в сенсорной реакции, что и приводит к падению сенсорного эффекта.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 № 0082-2018-0003 «Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами» (AAAA-A18-118012390045-2), и при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 19-07-00251, 19-07-00141, 18-07-00551 и 17-07-00131.

Исследование усиливающего действия наночастиц α - и β -хитина, выделенного различными способами, на композиты на основе полиакриловой кислоты

Истомина А.П.^{1,3}, Богданова О.И.^{1,2}, Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2,3}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

3. РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Хитин – один из самых распространенных биополимеров, являющийся перспективным наполнителем благодаря своим свойствам (высокое характеристическое отношение, биоразлагаемость, биосовместимость, доступность). В данной работе был проведен сравнительный анализ наполнителей на основе хитина, наночастицы которого были получены различными способами: ТЕМПО-окислением и эксфолиацией в водных растворах акриловой или аскорбиновой кислот. Источниками хитина служили гладиусы Командорского кальмара (β -хитин) и панцирь Камчатского краба (α -хитин).

Для исследования механических свойств и влияния содержания, вида и способа получения наполнителя методом полимеризационного наполнения были синтезированы 4 серии композиционных материалов на основе полиакриловой кислоты (ПАК) с различным содержанием хитина:

- ПАК- β -хитин-АскК-Х% – композит с нанофибриллами β -хитина в качестве наполнителя, эксфолиацию которых проводили в водном растворе аскорбиновой кислоты;

- ПАК- β -хитин-АкрК-Х% – композит с нанофибриллами β -хитина, эксфолированными в водном растворе акриловой кислоты;

- ПАК- α -хитин-Х% и ПАК- β -хитин-ТЕМПО-Х% – композиты с нанокристаллами α -хитина и нанофибриллами β -хитина, соответственно, выделенными методом ТЕМПО-окисления.

Пленки композиционного материала получали методом полива, после высыхания их выдерживали при 140 $^{\circ}$ С в вакуумном шкафу в течение 4 часов. Данная высокотемпературная обработка приводит к химической сшивке наполнителя и полиакриловой кислоты.

Механические свойства композиционных материалов в сухом виде были изучены методом динамического механического анализа. Поскольку ПАК – гигроскопичный полимер, композиционные материалы были исследованы на универсальной разрывной машине при контролируемой влажности среды.

Исходя из полученных зависимостей механических свойств композитов от концентрации наполнителя и его разновидности, можно сделать вывод о том, что в исследуемом ряду наполнителей β -хитин, полученный эксфолиацией в растворах кислот, обладает наибольшим усиливающим действием на матрицу, а α -хитин – наименьшим. Возможной причиной этого является разница в характеристическом отношении частиц наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке МК-3627.2019.3

Влияние апротонных растворителей на физико-химические свойства солевых форм мембран Нафион

*Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Шмыглева Л.В., Карелин А.И.,
Добровольский Ю.А.*
ИПХФ РАН, Черноголовка

Создание новых электрохимических систем с высокой плотностью энергии, улучшенными динамическими характеристиками, расширенным диапазоном рабочих температур и повышенной пожаро- и взрывобезопасностью является ключевым направлением в развитии электрохимической энергии. Большое внимание привлекают металл-ионные аккумуляторы, наиболее известными представителями которых являются литий-ионные аккумуляторы. В частности, в работах [1,2] была изучена ионная проводимость мембраны Нафион® в разных ионных формах, в зависимости от природы пластификатора и катионов. Тем не менее, не было детально изучено влияние природы катиона на транспортные свойства полимера

Целью работы было установление общих закономерностей формирования физико-химических и транспортных свойств полимерных электролитов на основе солевых форм мембраны Nafion® 115 с одно- и двухзарядными катионами различной природы, пластифицированными апротономными растворителями.

Для исследования влияния природы катиона на свойства полимерного электролита были получены образцы мембран Nafion-M⁺, пластифицированного различным содержанием растворителя, где M = H⁺, Li⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺.

В докладе будут представлены результаты исследований ионной проводимости электролитов, а также зависимость проводимости от природы катиона и температуры. Особое внимание будет уделено обсуждению результатов исследования инфракрасной спектроскопии, низкотемпературной калориметрии и межмолекулярных взаимодействий в электролите.

Работа выполнена при поддержке РНФ (Договор № 17-79-30054).

- [1]. P. Aldebert, M. Guglielmi, M. Pineri, Polym J. 1991. V. 23. P. 399.
- [2]. C.M. Doyle, M.E. Lewittes, M.G. Roelofs, S.A. Perusich, R.E. Lowrey, J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 257.

Эволюционный алгоритм USPEX для предсказания образования двумерных материалов на подложках различного состава

Д.Г. Квашинин^{1,2}, К.А. Тихомирова^{1,3}, А.Г. Квашинин^{1,3}

1.Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

2.Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

3.Сколковский институт науки и технологий

Синтез графена продемонстрировал возможность получения принципиально новых материалов – сверхтонких плёнок с атомарной толщиной, демонстрирующих уникальные физические свойства. Необходимым условием получения двумерных материалов является наличие подложки, в связи с чем подложка будет оказывать неизбежное влияние на атомную желаемого двумерного материала.

В настоящее время существует лишь ограниченный набор методов, способных описать образование наноструктур, например, метод молекулярной динамики и ручной перебор конечного числа статических комбинаций возможных промежуточных состояний. Все эти методы обладают существенными ограничениями в моделировании и получении конечного результата. В рамках данного исследования впервые был использован эволюционный алгоритм USPEX для предсказания особенностей образования двумерных материалов на подложках различного состава. Адаптированный модуль был применен для исследования возможности образования тонких пленок хлорида натрия, обладающих необычной кристаллической структурой. Были изучены процессы образования тонких пленок хлорида натрия как на металлических подложках с различной кристаллографической ориентацией (Cu(110), Cu(111), Cu(311), Ag(100), Ag(111)), так и на поверхностях алмаза (C(100), C(110) и C(111)). Для каждого случая были рассчитаны энергии взаимодействия двумерного материала с подложкой. Результаты моделирования полностью соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Важно отметить, что данный метод также хорошо себя зарекомендовал для моделирования процесса образования двумерного оксида меди, принадлежащего к новому классу двумерных материалов [1], в нанопоре двухслойного графена. Результаты моделирования подтвердили возможность образования необычной кристаллической решетки CuO.

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ-18-73-10135.

[1] E. Kano, D.G. Kvashnin, S. Sakai, L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A. Hashimoto, M. Takeguchi, One-atom-thick 2D copper oxide clusters on graphene, *Nanoscale*, 9, 3980-3985 (2017)

Распределение серы в продуктах фильтрационного горения автомобильных покрышек

Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В., Цветков М.В., Пилипенко Е.Н.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Сера входит в состав многих твердых топлив и техногенных горючих отходов. Одним из таких распространенных серосодержащих отходов являются изношенные автомобильные покрышки. Цель работы – изучение распределения соединений серы при сжигании автомобильных покрышек в фильтрационном режиме и исследование возможности нейтрализации серы путем добавок кальцийсодержащих сорбентов.

Эксперименты проводили на лабораторном кварцевом реакторе периодического действия диаметром 46 мм и длиной 800 мм. В качестве горючего использовали частицы автомобильной покрышки размером 10 мм. В одной серии экспериментов теплоносителем был корунд (Al_2O_3) размером 7-10 мм, а в другой – крошка мрамора (3-5 мм), способная химически связывать соединения серы.

Продукты газификации, выходящие из верхней части реактора, содержали горючий газ и пиролизные смолы (30-40%). Их направляли сначала в водяной холодильник, в котором смолы частично оседали на стенках и стекали в приемную колбу. Далее продукты газификации через три последовательные барботажные колбы с 10% раствором Na_2CO_3 (для поглощения кислых газов) направляли в дожигатель, где проводили дожигание оставшихся продуктов в потоке воздуха.

Состав газообразных продуктов и температура горения практически не зависит от вида используемых частиц пористого каркаса: CO_2 (13-15%), CO (12-14%), CH_4 (0.2-0.3%), H_2 (1-1.3%). Температура горения составляла у стенки 850°C, а в центре реактора достигала 1050°C.

Эксперименты показали, что в случае использования мрамора доля серы в зольном остатке составляла ~40%, что примерно в 1.5 раза больше, чем при использовании в качестве частиц пористой засыпки химически инертного корунда (~28%). При использовании частиц корунда выход смол составлял 50%, а при использовании частиц мрамора – 40%.

Общее распределение серы (в масс.%) в продуктах фильтрационного горения приведено в таблице:

Тип пористой засыпки	Зола	Смола	Газ
Корунд	28	34	38
Мрамор	40	24	36

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания №0089-2019-0018.

Получение пропилена в процессе дегидрирования пропана на пористых керамических каталитических конвертерах

*Константинов Г.И.¹, Федотов А.С.¹, Курдюмов С.С.¹, Уваров В.И.²,
Бухтенко О.В.¹, Цодиков М.В.¹*

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИСМАН РАН, Черноголовка

В работе представлены результаты по дегидрированию пропана на пористых керамических каталитических конвертерах, синтезированных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Для исследований была наработана опытная партия из четырех керамических конвертеров, которые были модифицированы биметаллическими каталитическими системами. В качестве биметаллических систем были выбраны Fe-Cr композиции. В предварительных опытах были найдены оптимальные условия процесса- $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$, $Q_{\text{пропан}} = 1\text{ л/ч}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8 = 30$. Изучено влияние способа формирования каталитических компонентов на активность модифицированных конвертеров. Для этого были синтезированы образцы, модифицированные Fe-Cr (Fe+Cr ~ 1,12 мас. %), с использованием алкоксо- метода и при помощи СВС (предшественники Fe и Cr вносились в состав конвертера на стадии его приготовления). Было показано, что образец, приготовленный СВС, проявил большую активность в процессе дегидрирования пропана, конверсия сырья составила 37%, селективность по пропилену = 30%. Установлено, что увеличение концентрации активных компонентов, включаемых в состав конвертера в процессе его приготовления, не вносит ощутимый вклад в увеличение активности протекания процесса дегидрирования.

Было показано, что в течение 10 часов конвертер не теряет активности. В процессе окислительной регенерации в токе воздуха при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в газовых продуктах не обнаружено наличие оксидов углерода, что может свидетельствовать о практическом отсутствии коксовых отложений. Полученные результаты показывают перспективность разработанного метода в отличие от промышленных, в которых стадия регенерации катализатора осуществляется каждые 8-15 мин.

Данная работы была выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 17-13-01270.

О влиянии полиморфизма в сополимере винилиденфторида на его структурные и сегнетоэлектрические свойства

В.В. Кочервинский¹, М.А. Градова², А.А. Корлюков³, Д.А. Киселев⁴

¹Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

⁴НИТУ «МИСиС», Москва

При низкотемпературном формовании из раствора пленки сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом кристаллизуются в смеси α - и γ - фаз. Их соотношение можно изменять подбором растворителя. Исследовались две пленки I и II, где в первой была более высокая кристалличность за счет кристаллизации преимущественно в α -фазе. Методом Кельвин-моды оценивали распределение поверхностного потенциала в обоих образцах. Было обнаружено, что повышение доли γ -фазы в пленке сополимера (образец II) сопровождается расширением отмеченного распределения. Одновременно отмечено, что поляризация таких образцов при подаче на них биполярного импульса напряжения сопровождается образованием на поверхности меньшей плотности заряда. Такой результат получен как по макроскопическому отклику (схема Сойера-Тауэра), так и по методу пьезо-силовой микроскопии, где зондируется поверхностный слой. Для объяснения полученных данных привлекались данные низковольтной диэлектрической релаксации. В образце с повышенной долей α -фазы с неполярной элементарной ячейкой была зарегистрирована подвижность, связанная с движением продольной составляющей дипольного момента цепи в конформации TGTG⁻ вдоль оси c -кристалла. В результате был сделан вывод, что такая подвижность может вносить свой вклад и при высоких внешних полях, создавая повышенную поляризацию, которая была зарегистрирована экспериментально. Пленки с малой (25%) степенью кристалличности (образец II) подвергали действию циклического электрического поля с амплитудой до 60 МВ/м. Низковольтные диэлектрические данные таких образцов косвенно указывают на повышение при этом их степени кристалличности. Для проверки этого вывода проводили сравнение данных рентгеновской дифракции образца до и после высоковольтной поляризации. В последних было обнаружено сужение определенных рефлексов дифрактограммы, которые мы относим повышению размера полярных кристаллов γ - фазы вдоль определенных направлений.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-00493)

**Супрамолекулярные системы на основе имидазолиевых ПАВ,
содержащих гидроксиэтильный фрагмент: агрегационные свойства и
комплексообразование с биомолекулами**

*Кузнецова Д.А., Габдрахманов Д.Р., Ахтамянова Л.Р., Лукашенко С.С.,
Захарова Л.Я.*

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

Создание полифункциональных супрамолекулярных систем с контролируемыми свойствами на основе катионных амфифилов, и оценка влияния структурного фактора на агрегационную, солубилизационную, мембранотропную активность и связывание с биополианионами, является актуальной и востребованной задачей.

Поэтому в рамках данной работы различными физико-химическими методами исследованы агрегационные характеристики и функциональная активность гомологического ряда мономерных имидазолиевых ПАВ, содержащих гидроксиэтильный фрагмент (ИА-п(ОН)). В частности, изучена их солубилизационная и мембранотропная способность, взаимодействие с декамером ДНК и с модельным белком – бычьим сывороточным альбумином.

Оценка агрегационных параметров показала, что величины критической концентрации мицеллообразования для данных ПАВ составляют 2 мМ для ИА-14(ОН), 0.6 мМ для ИА-16(ОН) и 0.2 мМ для ИА-18(ОН). Для ИА-14(ОН) характерно формирование небольших мицеллоподобных агрегатов (4-6 нм), а для высших гомологов наблюдается образование червеобразных мицелл (100-500 нм).

При формировании липополексов с данным гомологическим рядом ПАВ выявлен неклассический – интеркаляционный механизм связывания компонентов, при этом размер комплексов находится на оптимальном для биотехнологий уровне (250 нм).

Изучение мембранотропной способности амфифилов показало, что, варьируя длину гидрофобного радикала ПАВ, можно инициировать как процессы разупорядочивания, так и уплотнения упаковки липидного бислоя на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (модели мембраны) и тем самым изменять его проницаемость.

Переход от индивидуальных растворов ПАВ к их бинарным смесям с белком – бычьим сывороточным альбумином (БСА) сопровождается снижением порога агрегации системы до 8 раз, и характеризуется наличием двух критических точек. Связывание компонентов ПАВ/БСА происходит преимущественно по триптофановому аминокислотному остатку белковой макромолекулы.

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

Фотохимические процессы бискарбоцианиновых и тетрапиррольных красителей в комплексах с биомакромолекулами и в клетках

*Кузьмин В.А.¹, Костюков А.А.¹, Радченко А.Ш.¹, Шибеева А.В.¹,
Егоров А.Е.¹, Местергази М.Г.^{1,2}, Подругина Т.А.^{1,2}, Кривелева А.С.^{1,2},
Дорошенко И.А.^{1,2}, Некипелова Т.Д.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва

2. МГУ, Москва

Бискарбоцианиновые красители являются новыми перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии в онкологии. Процессы доставки фотосенсибилизаторов в клетки обеспечиваются комплексообразованием фотосенсибилизаторов с различными белками крови. Получены константы связывания бискарбоцианинового красителя с липопротеинами низкой плотности, установлены времена жизни флуоресценции красителя в комплексах и выявлено различие в комплексообразовании красителя с альбумином и с липопротеинами. Получены спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний бискарбоцианиновых красителей в молекулярно-организованных системах в комплексах с альбумином и с молекулами ДНК. Сравнение процессов комплексообразования и реакционной способности короткоживущих продуктов фотохимических превращений комплексов бискарбоцианиновых и тетрапиррольных красителей с альбумином выявили закономерности в механизме действия этих двух классов красителей. Флуоресцентным методом исследована динамика изменения содержания красителя в клеточном лизате и установлено оптимальное время инкубации необходимое для достижения максимальной концентрации бискарбоцианинового красителя в клетках НСТ116. Получены зависимости световой и темновой цитотоксичности от концентрации красителя и дозы облучения. Экспериментально доказано участие бискарбоцианиновых красителей в создании массивированного окислительного взрыва в облученных клетках при генерации супероксид-аниона. Полученные конфокальные изображения клеток НСТ116 демонстрируют место локализации анион-радикала супероксида. Реакции супероксида с внутриклеточными компонентами играют важную роль в механизме окислительного стресса и являются ключевыми процессами в механизме гибели клеток.

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

Метод «сканирующей диафрагмы» для определения Эффекта Внутреннего Фильтра первого рода для стандартных флуориметров

Н.Л. Лаврик
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Флуоресцентная спектроскопия является одним из надёжных и хорошо апробированных аналитических методов изучения состояния вещества. Методы флуоресценции используются во всех областях наук о жизни, начиная от молекул и их комплексов до клеток и тканей. Преимущество и достоинство этого не инвазивного метода состоит в том, что параметры спектров флуоресценции (интенсивность, форма контура и т.д.) очень чувствительны к изменению электронной структуры изучаемых молекул, их окружению и концентрации.

Серьёзным осложняющим фактором для использования флуоресцентных методов при получении корректной количественной информации о спектральных параметрах спектров флуоресценции является наличие эффектов внутреннего фильтра ЭВФ. ЭВФ обусловлены поглощением возбуждающего света и света флуоресценции и зависят от оптической схемы регистрации света флуоресценции.

Различают ЭВФ 1 рода и ЭВФ 2 рода. ЭВФ 1 рода возникает в результате поглощения, возбуждающего света на расстоянии r от края кюветы до объёма, который доступен для наблюдения флуоресценция. ЭВФ 2 рода возникает вследствие поглощения света флуоресценции при прохождении через образец.

В связи с необходимостью получения корректных данных об истинной (идеальной) величине интенсивности флуоресценции $F_{ид}$ исследователи вводили различные корректирующие коэффициенты для учёта ЭВФ. Кроме того имеются попытки учёта ЭВФ полуэмпирическим способом.

В настоящей работе мы предлагаем экспериментальный способ определения корректирующего коэффициента β только на ЭВФ 1 рода, поскольку для стандартных флуориметров ЭВФ 1 рода всегда имеет место.

Суть способа заключается в том, что измеряется интенсивность флуоресценции в зависимости от положения диафрагмы, которая движется вдоль кюветы по направлению возбуждающего света. Затем величина β определяется по формуле $\beta = \frac{F_{ид}}{F_{exp}} = 10^{OD \cdot r} (1)$. Этот способ был опробован на

спектрофлуориметре Hitachi MPF 4. Оказалось, что величина $r \approx 0.44$. Таким образом, для больших значений OD использование формулы (1) с $r = 0.5$ (наиболее распространённый подход для учёта ЭВФ 1 рода) может приводить к заметным погрешностям при определении истинных значений интенсивности флуоресценции $F_{ид}$.

Влияние магнитного поля на радикальную рекомбинацию на двумерном многообразии

Никита Лукзен^{а, б}, Константин Иванов^{а, б}, Владимир Садовеский^б

^аМеждународный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск,

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск

^вИнститут вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск

Свободные радикалы играют важную роль во многих химических и биологических процессах. Например, цепная реакция перекисного окисления липидов, которая ответственна за разрушение клеточных мембран, проходит через несколько стадий радикальной рекомбинации [1]. Известно, что радикалы и радикальные пары играют важную роль в качестве промежуточных звеньев реакции во многих фотохимических и радиационных процессах [2,3]. При столкновении радикалы могут рекомбинировать только в том случае, если их неспаренные спины направлены противоположно друг друга, другими словами, реакция рекомбинации в диамагнитные продукты происходит только из синглетного состояния спинов радикальной пары. Встреча пары диффундирующих радикалов состоит из множества повторных контактов. Магнитное поле может изменять взаимное расположение спинов (мультиплетность) во время между повторными контактами и, таким образом, обеспечивать переход из нереакционных спиновых состояний (триплетных состояний) в реакционное синглетное состояние радикальной пары. По этому механизму магнитное поле может влиять на кинетику радикальной рекомбинации.

В данной работе мы сообщаем о результатах расчета эффектов магнитного поля при радикальной рекомбинации на двумерных многообразиях. Рассмотрено влияние синглет-триплетного смешивания спиновых уровней сталкивающихся радикалов внешним магнитным полем, сверхтонким взаимодействием, электронной спиновой релаксацией и диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов. На этой основе рассматриваются радикальные стадии перекисного окисления липидов и их возможная магниточувствительность.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (РФФИ, грант 17-03-00656) за финансовую поддержку данной работы.

Литература

¹Frankel, E. N. Lipid Peroxidation (2nd ed.; The Orly Press:Bridgwater, England), 2005.

²K.M. Salikhov, Yu.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, Spin Polarization and

Magnetic Field Effects in Radical Reactions(Elsevier, Amsterdam), 1984.

³K.A. McLauchlan, U.E. Steiner, Mol. Phys. **73**, 241 (1991).

Нестационарная поляризуемость электрон-дырочных пар в органических полупроводниках, индуцированная пикосекундными импульсами электрического поля

Лукин Л.В.

Филиал ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Черноголовка

Ионные пары зарядов противоположного знака, связанных кулоновским притяжением, являются промежуточными частицами, образующимися при ионизации органических жидкостей или твердых неупорядоченных материалов. Поляризуемость таких геминальных ионных пар во внешнем электрическом поле обсуждалась ранее в научной литературе для случая, когда генерация ионных пар и их разделение на свободные заряды происходило в постоянном внешнем электрическом поле. В настоящей работе исследуется электрическая поляризация электрон-дырочных пар в органическом полупроводнике, вызванная коротким (с длительностью ~ 1 пс) импульсом электрического поля после импульса ионизации. Такая постановка задачи соответствует pump-probe экспериментам [1], в которых сначала фемтосекундный лазерный импульс ионизует образец, создавая электрон-дырочные пары, а затем пробный импульс электромагнитного излучения в области частот ~ 1 ТГц с длительностью порядка 1 пс зондирует образец, вызывая дополнительные перемещения электронов и дырок, что приводит к зависящему от времени электрическому дипольному моменту электрон-дырочной пары. Ток поляризации электрон-дырочной пары определяет нестационарную проводимость образца, и, следовательно, потери энергии пробного импульса, затраченной на работу по перемещению электронов и дырок [2].

Проведен анализ нестационарной электропроводности органического полупроводника, обусловленной поляризацией электрон-дырочных пар в электрическом поле пробного пикосекундного импульса. Электрический дипольный момент электрон-дырочной пары и ток поляризации находили в диффузионной модели путем численного решения уравнения Смолуховского, описывающего движение зарядов суммарном кулоновском и внешнем электрическом поле. Показано, что электропроводность ионизованного образца зависит как от времени задержки между pump и probe импульсами, так и от параметров, определяющих скорость геминальной рекомбинации электронов и дырок, а именно, от начального расстояния между электроном и его «материнской» дыркой и от их суммарной подвижности.

Литература:

1. Hegmann F.A., Ostroverkhova O., Cooke D.G.// In: Lanzani G. (Ed.), *Photophysics of Molecular Materials*. Wiley, Weinheim, 2006, pp. 367–428.
2. Lukin L.V.// *Chem. Phys.* **517** (2019) 177- 187.

Роль ассоциации в хиральном катализе. Спиновая селективность и асимметрический синтез.

*Магин И.М.¹, Агеева А.А.¹, Храмцова Е.А.^{1,2}, Пуртов П.А.^{1,2}, Селютин О.Ю.¹,
Поляков Н.Э.¹, Лешина Т.В.¹*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Известно, что многие из биологически значимых процессов в организме протекают с участием хиральных молекул, причем эффективность этих процессов существенно отличается для разных энантиомеров. Более широко эта проблема связана с проблемой возникновения жизни на земле – селективность в образовании разных энантиомеров из нехиральных молекул и возможные механизмы такого асимметричного синтеза.

Существуют теории, что такой асимметричный синтез происходит по механизму хирального катализа. Так, было теоретически предсказано, что малое количество одного хирального изомера может увеличивать его продуцирование и подавлять продуцирование других оптических изомеров. Движущей силой для такого эффекта предполагалось комплексообразование. Позже эта теория была подтверждена экспериментально.

Предмет настоящего исследования – перенос электрона в донорно-акцепторной диаде, где донором выступает N-метил пирролидин, а акцептором напроксен, один из энантиомеров которого имеет фармацевтическую активность. Используемый метод исследования – химическая поляризация ядер (ХПЯ) хорошо зарекомендовал себя при изучении процессов включающих короткоживущие радикальные интермедиаты.

Было показано, что коэффициенты усиления ХПЯ в (S,S) и (R,S) диастереомерах отличаются в 2 раза. Такое различие связали с различным распределением спиновых плотностей в промежуточном ион-бирадикале в диастереомерах. Однако эксперименты в смеси диастереомеров в различных концентрациях показали также нелинейную зависимость величины ХПЯ на диастереомерах от их концентраций. Для того чтобы описать экспериментальную концентрационную зависимость, было сделано предположение об ассоциации диад и вследствие этого, различных условиях для реакции переноса электрона в димерах различных типов (S,S)-(S,S), (R,S)-(R,S) и (R,S)-(S,S). Данное предположение было подтверждено моделированием методом молекулярной динамики. Проведенное моделирование позволило теоретически описать экспериментальные данные.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00047).

Дефектно-примесная фликкер-шумовая спектроскопия низкоразмерных кремниевых структур

Маковийчук М.И.

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

Для анализа процессов дефектно-примесного взаимодействия в приповерхностных слоях полупроводников разработан метод дефектно-примесной фликкер-шумовой спектроскопии (ДП ФШС) [1].

В результате исследования поведения фликкер-шума в кремниевых структурах, размеры которых уменьшали вдоль одной координаты (от 5мкм до 100нм) установлено, что в этом случае спектр низкочастотных шумов не имеет вида типа $1/f$, а представляет собой линию (или сумму нескольких линий) лоренцевской формы. Увеличение температуры или геометрических размеров приводит к усложнению спектра и переходу его к фликкерному типу.

Уменьшение размеров исследуемых структур увеличивает информативность метода фликкер-шумовой спектроскопии за счет возможности исследования параметров локальных центров в кремнии на основании анализа поведения отдельных лоренцианов при изменении температуры. Этот принцип лежит в основе метода дефектно-примесной фликкер-шумовой спектроскопии.

В результате исследований воздействия импульсного магнитного поля (ИМП) на Si кристаллы методом ДП ФШС обнаружен эффект долговременного изменения физико-химических свойств их поверхности, включающий повышение адсорбционной способности поверхности.

При этом наблюдается низкотемпературное геттерирование, в основе которого лежит ИМП-индуцированный распад примесно-дефектных комплексов в объеме кристалла, диффузия к поверхности кристалла образующихся продуктов распада и образование новых дефектных комплексов в приповерхностном слое. Расчет значений энергии активации и времени релаксации дефектных комплексов (кластеров) проводится методом ДП ФШС.

Обнаруженные эффекты открывают возможность проведения системных исследований воздействия ИМП на дефектную подсистему полупроводниковых кристаллов методами ДП ФШС при разработке газовых сенсоров нового поколения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ЯФ ФТИАН им.К.А.Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002 «Фундаментальные исследования в области разработки технологий создания структур микро- и наносистемной техники 2019».

1.Маковийчук М.И. Возможности спектроскопии низкочастотных шумов при разработке газовых сенсоров нового поколения. // Микроэлектроника. – 2008. – Т.37, №4. - С.258 – 269.

Теоретическое исследование сегрегации Pd на поверхности наночастиц PdAu при взаимодействии с адсорбатом

Маматкулов М.И.¹, Юданов И.В.^{1,2}, Нейман К.М.³

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. ИХХТ СО РАН, Красноярск
3. ICREA, Barcelona (Spain)

Биметаллические наночастицы являются объектом активных научных исследований, поскольку по своим каталитическим свойствам они нередко превосходят монометаллические наносистемы. Однако структура и механизм функционирования биметаллов представляют собой более сложные объекты исследования. В частности, структура биметаллических катализаторов может динамически меняться в реакционной среде. В недавнем экспериментальном исследовании реакции окисления СО на палладий-золотых модельных катализаторах была обнаружена обратимая сегрегация палладия на поверхности частиц под воздействием адсорбата [1].

Целью настоящего теоретического исследования было изучить термодинамику этого процесса. При этом ключевой задачей является определение наиболее устойчивого распределения компонентов в объёме и на поверхности модельных наночастиц. Поскольку общее число возможных комбинаций чрезвычайно велико, для отбора наиболее низких по энергии структур был использован недавно разработанный подход [2], в котором методом Монте-Карло (МК) проводится минимизация топологического энергетического выражения, предварительно параметризованного в расчетах методом функционала плотности (ФП) набора тестовых нанокластеров с заданным соотношением Pd/Au.

На примере модельных частиц Au₁₄₅Pd₅₆ расчётами показано, что в вакууме поверхность частиц покрыта атомами золота, а ядро является биметаллическим [3]. Структуры с атомами палладия, расположенными на поверхности частиц, энергетически невыгодны. Однако адсорбция СО существенно меняет термодинамику поверхности и стабилизирует поверхностные группы атомов Pd в соответствии с экспериментальными наблюдениями. Использование комбинированного подхода МК-ФП позволяет экстраполировать результаты, полученные для частиц размером ~200 атомов на более крупные наночастицы (>1000 атомов), близкие по размеру к исследуемым в эксперименте.

- [1] A.V. Bukhtiyarov *et al.* Faraday Discuss. (2018), Vol. 208, p. 255.
[2] S. M. Kozlov *et al.* Chemical Science (2015), Vol. 6, p. 3868.
[3] M. Mamatkulov *et al.* JPCC (2019), Vol. 123, p. 8037.

Компьютерное моделирование воздействия излучения CO₂ лазера на метан-этиленовую смесь

Маркелова Т.В.^{1,2}, Снытников В.Н.^{1,2}

1. ИК СОРАН, Новосибирск

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

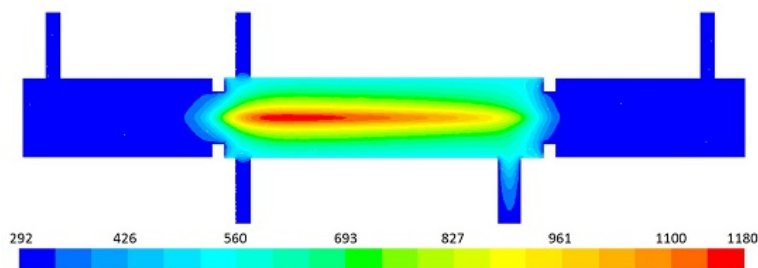
Фотохимический реактор с использованием излучения CO₂ лазера умеренной мощности перспективен для исследований радикально цепных процессов в смесях углеводородов. Воздействие непрерывного излучения CO₂ лазера на метан-этиленовую смесь рассмотрено для нелинейного режима поглощения излучения в реакторе пиролиза легких алканов. Для реактора создана численная, пространственная трехмерная модель ламинарного потока метан-этиленовой смеси и монохроматического излучения на основе ANSYS Fluent. В этом пакете имеется возможность использовать функции пользователя для расширения физико-химических процессов, учитываемых в базовой модели.

Модель включает в себя уравнения Навье-Стокса для сжимаемого идеального газа с учетом диффузии компонентов смеси, также уравнение энергии и уравнение переноса излучения (1) для поглощающей среды в точке $\mathbf{r}$ в направлении вектора $\mathbf{s}$.

$$\nabla \cdot (I_\lambda(\vec{r}, \vec{s})\vec{s}) + a_\lambda I_\lambda(\vec{r}, \vec{s}) = 0, \quad (1)$$

где I_λ - интенсивность излучения, a_λ - коэффициент нелинейного поглощения. Для коэффициента поглощения излучения создан пользовательский модуль, позволяющий учитывать его зависимость от температуры среды, мощности падающего излучения и концентрации этилена. В расчетах задавались геометрия реактора, условия ввода излучения в реактор, поглощение излучения смесью газов на всей длине реактора.

Найденные в расчетах значения температуры в сечении по оси реактора, основанные на экспериментальных данных по пропусканию лазерного излучения, приведены на рисунке. Для полученных значений температуры характерно достаточно однородное распределение по длине активной зоны реактора.



Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН и при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-38-00534 мол_а.

Воздействие излучения на смесь этилен/метан при значительных концентрациях этилена

Снытников Вл.Н., Масюк Н.С., Снытников В.Н.
ИК СО РАН, Новосибирск

Этилен поглощает лазерное излучение на длине волны 10.6 мкм, что определило возможность проведения эндотермического лазерного пиролиза этана. Нагрев смеси влияет на поглощение этиленом лазерного излучения: уширяются линии поглощения, а сечение поглощения растет пропорционально температуре. При высоких плотностях мощности излучения важны эффекты насыщения. В данной работе изучалось воздействие излучения на смесь этилен/метан при значительных концентрациях этилена в диапазоне температур 300-1200 К и давлении 1 атм. В экспериментах использовался непрерывный CO₂-лазер с частотой генерации 944,2 см⁻¹. Входящая в реактор мощность излучения: 60, 35 и 12 Вт. Эксперименты проводились в проточном реакторе с внутренним диаметром – 21 мм, длина зоны поглощения (z) – 70 мм. Реактор имеет внешний нагреватель до 300 Вт. В реактор подавалась смесь метана и этилена в соотношении 95-5% с суммарным расходом 8 л/ч. В экспериментах измерялось пропускание излучения.

Характерные значения поглощенной мощности в области температур 300-900 К составили 33, 22, 8.5 Вт при входящей мощности 60, 35 и 12 Вт соответственно. При высоких температурах доля поглощаемого излучения падает из-за уменьшения концентрации этилена и эффекта насыщения.

Уравнение для изменения интенсивности излучения в среде:

$$dI/dz = -n\sigma I,$$

где n – концентрация поглощающего газа, σ – сечение нелинейного поглощения; $I = W/S$, где S – площадь поперечного сечения пучка.

С учетом зависимости пропускания в реакторе от температуры для конкретных условий эксперимента были рассчитаны значения мощности насыщения, полученные в температурном диапазоне 440-970 К при значении коэффициента нагрева $b \approx 20$ град/Вт (рис. 1.)

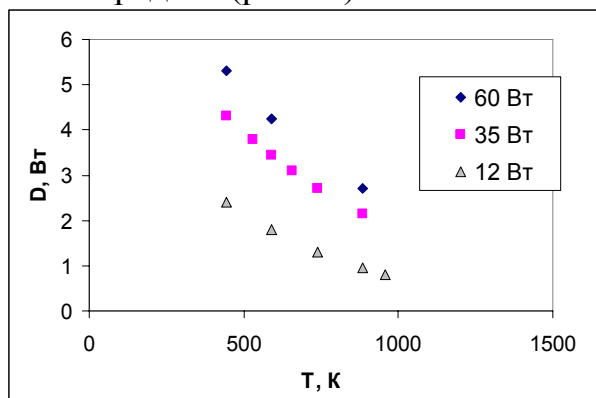


Рис. 1 Зависимость мощности насыщения D от температуры стенок.

Особенности течения в конической ударной трубе

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

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

2.ЗАО "НПО СМ", Санкт-Петербург

Исторически, ударная труба рассматривается как удобный инструмент для проведения широкого спектра исследований. В обычной постановке эксперимента ударная волна формируется и распространяется в канале постоянного сечения. Закономерности «квазиодномерного» течения в таких условиях хорошо изучены с помощью известных экспериментальных и теоретических подходов. Несмотря на универсальность, традиционные ударные трубы плохо адаптированы к моделированию практически важного случая формирования и распространения сферических ударных волн при взрыве конденсированных взрывчатых веществ и разрыве сосудов высокого давления. Альтернативой классической схемы, позволяющей преодолеть указанные ограничения, является коническая ударная труба (КУТ).

В работе представлены результаты численного моделирования течения в КУТ в трехмерной постановке. Анализ результатов расчетов показал, что основное влияние на параметры потока может оказывать конечное время раскрытия мембраны, разделяющей камеры высокого и низкого давления и формирование пограничного слоя в пристеночной области. Эти эффекты достаточно хорошо исследованы для ударной трубы постоянного сечения. В случае конической геометрии имеет место более сложная картина формирования ударной волны, сопровождающейся непрерывно расширяющимся потоком. Выявление упомянутых эффектов неидеальности течения представляет актуальную задачу для обоснования методики исследований сферических ударных волн с помощью КУТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-19-00554)

Изучение процесса золь-гель синтеза при помощи флуоресцентного зонда 4-DASPI

Медведева А.А.^{1,2}, Кошкин А.В.^{1,2}

1. “Центр фотохимии” РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”
РАН, Москва

2. “Московский физико-технический институт (ГУ)”, Долгопрудный

Флуоресцентные красители часто используются для мониторинга процессов образования твердой фазы органических и неорганических полимеров. Одним из возможных зондов является молекулярный ротор 4-DASPI, интенсивность которого возрастает при увеличении вязкости микроокружения. Для понимания процессов протекающих при образовании твердой фазы необходимо исследовать спектральные свойства молекулы зонда.

В нашей работе мы использовали флуоресцентный краситель 4-DASPI для исследования образования твердой фазы силикатного гидрогеля на основе тетракис (2-гидроксиэтил) ортосиликата.

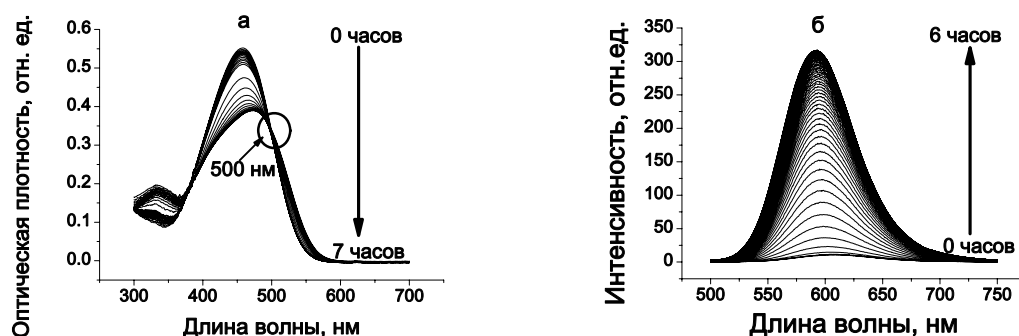


Рис.1 Изменение спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) 4-DASPI в процессе золь-гель синтеза

Анализ спектров показал, что в процессе золь-гель синтеза происходит сдвиг максимума полосы поглощения с 450 нм до 477 нм (рис.1а) и сдвиг максимума интенсивности флуоресценции с 610 нм до 592 нм (рис. 1б). На спектрах поглощения имеется изобестическая точка (рис. 1а). Можно сделать вывод об изменении ближнего окружения молекулы красителя в жидкой или твердой фазе.

Изменение оптических свойств флуоресцентного зонда было сопоставлено с кинетикой роста частиц, полученной методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

На основе полученных данных предложена модель формирования трехмерной матрицы силикатного гидрогеля в присутствии флуоресцентного красителя.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и гранта РФФИ № 16-29-11763.

Исследование процессов окисления и горения образцов бора различных модификаций

*Мееров Д.Б.¹, Моногаров К.А.¹, Муравьев Н.В.¹, Фоменков И.В.²,
Шишов Н.И.³, Пивкина А.Н.¹*

¹ИХФ РАН, Москва

²ИОХ РАН, Москва

³ФГУП «ФЦДТ «СОЮЗ», Дзержинский, Московская обл.

Проведено исследование порошков бора и его соединений, полученных различными методами – металлотермическим, электролитическим и методом крекинга бороводородов. Детально исследованы кристаллическое состояние, размер и микроструктура частиц, наличие и состав примесей, а также химический состав оксидного слоя частиц бора. Проведен анализ влияния указанных характеристик на параметры их окисления при нагревании с постоянной скоростью. Установлено определяющее влияние химического состава поверхностного слоя частиц на температуру начала их интенсивного окисления.

Физико-химические изменения, происходящие в оксидной оболочке частиц бора при нагревании, чрезвычайно важны для процессов его окисления и горения, в том числе, в составе твердотопливных композиций. Детально изучено влияние примесей Al_2O_3 , MgO , MgF_2 , Al и Mg на термическое поведение оксида бора, при этом особое внимание уделено процессу испарения B_2O_3 . Термоаналитически определены температура и тепловые эффекты реакций между компонентами, детально проанализированы процессы дегидратации, плавления и испарения оксида бора. Установлено, что интенсивный процесс испарения оксида бора начинается при температуре выше 1300°C , а экспериментально определенная величина энтальпии испарения составляет 347 ± 3 кДж/моль. Обнаружено взаимодействие между фторидом магния и оксидом бора при температуре около 1000°C с потерей массы, соответствующей содержанию фторида магния и образованию газофазного фторида бора. Установлено, что растворенный в оксиде бор практически не оказывает влияния на процесс испарения расплава оксида бора, в то время как добавление Al_2O_3 или MgO приводит к существенному повышению термической стабильности оксидной оболочки частиц бора.

Исследования показали, что скорость горения и размер конденсированных продуктов сгорания в модельных составах В/ПХА/парафин практически не зависят от марки бора. Однако, содержание активного бора в агломератах, вылетающих с поверхности горения, существенно выше для образцов аморфного и электролитического бора, что является преимуществом при их использовании в газогенераторах для ракетно-прямоточных двигателей (РПД).

Экспериментально установлено, что применение полимерного связующего, пластифицированного высоколетучим веществом, препятствует формированию пористого каркаса при сгорании композиций с аморфным

бором, в то время как при использовании связующего с низколетучим пластификатором каркас формируется во всем диапазоне проведенных исследований $0.1 < P < 4$ МПа.

Полученные результаты позволяют прогнозировать эффективность новых борсодержащих рецептур, а также контролируемо модифицировать существующие композиции для РПД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-01055).

Спектрально-кинетические характеристики комплекса бискарбоцианинового красителя с сывороточным альбумином

*Местергази М.Г.^{1,2}, Костюков А.А.¹, Шмыкова А.М.², Кривелева А.С.²,
Подругина Т.А.², Радченко Е.В.², Палюлин В.А.², Кузьмин В.А.¹*

¹ИБХФ РАН, Москва,

²МГУ, Москва

Цианиновые красители находят широкое применение в медицине для целей диагностики и терапии [1] благодаря высокому молярному поглощению и хорошей флуоресценции. Применение БЦК в качестве биологических маркеров позволяет обойти характерные для триметиновых красителей проблемы: низкая стабильность и плохое вхождение в клетки. Ключевым фактором, определяющим возможность их использования в ангиографии, является образование комплексов с транспортными белками крови, причем основную роль в переносе красителей играет сывороточный альбумин.

Исследуемый краситель представляет собой структуру, содержащую два бензондолениновых и метилпиридиниевый фрагменты, связанные поливиниленовым фрагментом.

При связывании красителя с альбумином происходит образование нековалентного комплекса. Возможные взаимодействия молекул красителей с альбумином были проанализированы с помощью молекулярного докинга. Изменение конформации красителя в процессе связывания с альбумином было оценено посредством молекулярной динамики. Методом стационарной абсорбционной спектроскопии была определена константа связывания красителя, установлен стехиометрический состав комплекса, а также показано существование нескольких их видов.

«Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН» при поддержке гранта РФФИ, проект 18-33-01112.

Литература

1. Проскурнина М.В., Подругина Т.А., Кузьмин В.А., Некипелова Т.Д., Зефилов Н.С. Флуорофоры с индолениновым скаффолдом и их применение в биомедицинских целях. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2016.

Исследование распространения газовой детонации при изменении сечения канала

Михалкин В.Н.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² АГПС МЧС РФ, Москва

В настоящее время в связи попытками использования детонационного горения смесей топливо-окислитель в энергетических установках широко исследуются нестационарные детонационные процессы, реализуемые в установках со сложной геометрией. Для обеспечения взрывобезопасности при работе с большими объемами горючего газа большой интерес как с теоретической, так и практической точки зрения представляет исследование распространения газовой детонации при изменении сечения канала. Целью работы является определение критических условий распространения, восстановления или распада газовой детонации при изменении сечения канала.

В работе проведены эксперименты по переходу детонационной волны (ДВ) из трубы в расширяющийся конус и выходу детонации из трубы в перпендикулярно расположенный к ней цилиндрический зазор, т.е. экспериментально определены критические условия, при которых плоская ДВ трансформируется в цилиндрическую. Для этого в работе решается задача по определению геометрических условий инициирования детонации в цилиндрическом зазоре при различном диаметре выхода плоской ДВ для кислородных смесей водорода и метана. Интерпретация полученных соотношений предельных размеров проведена с использованием результатов численного моделирования в двухмерной постановке.

На примере смесей водорода, метана и литературных данных [1,2] по ацетилену с кислородом показано, что оптимальная для перехода детонации из трубы в перпендикулярно установленный цилиндрический зазор ширина зазора составляет половину критического диаметра выхода детонации из трубы в объём для данной горючей смеси.

Анализ данных по выходу детонации из трубы в расширяющейся конус показал, что угол, при котором диаметр выхода перестаёт зависеть от угла раствора конуса зависит от геометрии канала и расширяющегося конуса.

1. *Murray S.B., Lee J.H. // Combust. and Flame. 1983. V. 52. P. 269.*
Smolinska A., Khasainov B., Virof F., Desbordes D., Presles H.-N., Vasiliev A.A., Trotsyuk A.V., Fomin P.A., Vasiliev V.A. // Proc. of the European Combust. Meeting. 2009.

Стабилизация активных наноструктур полимерными волокнами

Мухамедиев М.Г., Рахимов Т.Х.

Национальный университет Узбекистана, Ташкент

Применение нанокатализаторов на основе благородных металлов ограничивает высокая вероятность агрегации наночастиц. Попытки стабилизации изучаемых наносистем многочисленными агентами резко снижают функциональность (таблица 1), проявляющуюся в форме каталитической активности при низкотемпературном окислении СО.

Таблица 1. Воздействие стабилизирующих примесей на активность Pd-нанокатализаторов на углеродном волокне «Мтилон-М»

Стабилизатор	Активность, моль/л*с*г *10 ⁵	
	до восстановления	после восстановления
Тетраметиламмония хлорид, 1%	0,92	1,40
Этилендиамин, 1%	0,68	1,10
Этаноламин, 1%	0,44	1,04
ПВС, 0,1%	0,02	1,20
ПАК, 0,1%	0,40	0,12
ПМАК, 0,1%	0,32	0,12
Без примесей	1,20	4,80

Обеспечить стабилизацию альтернативным путем при гетерогенном катализе с сохранением их функциональности удастся импрегнированием нанокристаллов в структуру полимерных волокон, имеющих наноразмерные элементы, которые препятствуют агрегации наночастиц.. В частности, активированные углеродные волокна «Карбопон-Актив» обеспечивали стабилизацию нанокатализатора окисления СО; у них активные фракции наночастиц достаточно крупные в сравнении с катализаторами гидрирования. Экспериментальные данные (таблица 2). показали, что размеры наночастиц остаются постоянными при непрерывном использовании катализаторов и при продолжительном хранении.

Таблица 2. Изменения средних размеров наночастиц, нанесенных на полимерные носители, при непрерывном использовании и при хранении

	Продолжит., сут.	Адсорбция, мг/г	Активность, А* 10 ⁴ моль/л*с*г	диаметр (нм)
Первоначально	0	190	2,2	176±71
После хранения	1	190	2,1	176±71
	30	185	2,7	211±201
	90	190	2,4	150±124
При непрерывном использовании	1	180	2,2	176±71
	30	187	2,4	186±98
	90	177	2,2	127±70

Таким образом, полимерное волокно, обладающее высокоразвитой поверхностью и наноструктурными элементами, в частности, активированное углеродное волокно «Карбопон-Актив» способно стабилизировать наночастицы без использования дополнительных стабилизаторов, предотвращая их от агрегации, при полном сохранении функциональности.

Автокаталитическое удаление СО наносистемами с заданными граничными размерами

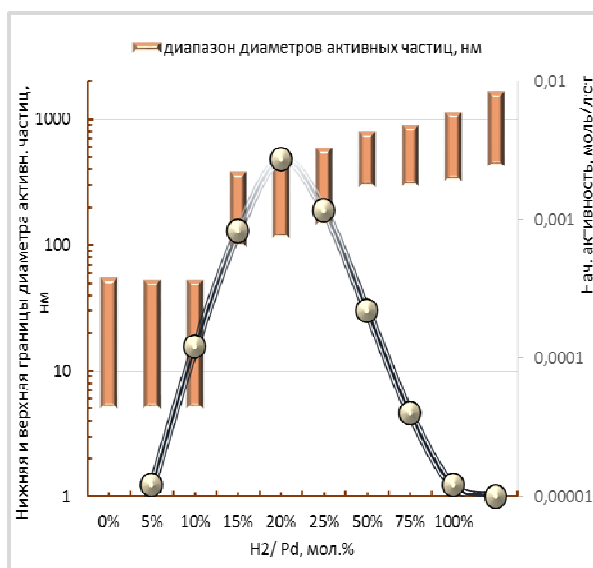
Рахимов Т.Х., Рахманова Г.Ш., Мухамедиев М.Г.
Национальный университет Узбекистана, Ташкент

Низкотемпературное удаление угарного газа остается одной из самых сложных экологических проблем из-за высокой токсичности и отсутствия цвета и запаха. Одним из немногочисленных способов его удаления является использование палладийсодержащих наносистем, катализирующих окисление СО до двуокиси кислородом воздуха.

Вычислительная оптимизация путем расчета граничных размеров активности наночастиц позволяет обеспечить максимальную активность нанокатализаторов.

Целью работы является изучение влияния состава наночастиц на граничные размеры активных наночастиц в автокаталитических циклах. Этот эффект изучен на примере палладийсодержащих

нанокатализаторов окисления СО, нанесенных на активированные углеродные волокна. Как известно, низкотемпературный катализ не характерен ни для кластеров палладия, ни для его объемного состояния, а наблюдается исключительно в определенном диапазоне размеров наночастиц. Результаты показывают (рис.), что значения начальной активности проходят через выраженный максимум при восстановлении на 15-25% для образцов со средним радиусом частиц 100-200 нм. Для невосстановленных образцов начальная скорость окисления СО уступает и определяется наночастицами с размерами от 5 нм. Очевидно, окисление СО связано с восстановлением палладия до металла под действием оксида углерода, то есть автокатализа не наблюдается. Высокая удельная поверхность мелких частиц обеспечивает более высокую скорость реакции с их участием. Смещение размерных границ в направлении уменьшения размеров активных фракций может быть связано с увеличением общей поверхности пропорционально уменьшению линейных размеров. В этом случае активные центры расположены на ребрах и вершинах кристаллитов. В нашем случае, когда наблюдается сдвиг в сторону увеличения размеров активных фракций, есть все основания предполагать, что активными центрами являются грани кристаллитов, а не ребра и вершины.



Термохимические свойства фениламинильных радикалов

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

1.ТвГУ, Тверь

2.ТвГМУ, Тверь

Фенилиминильные радикалы – производные анилина и его замещенных являются важнейшими интермедиатами процессов получения и превращения ряда лекарственных препаратов, красителей, полимерных материалов. При этом. гомологический ряд фениламинильных радикалов величинами стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^0$) фактически не охарактеризован. В литературе присутствуют значения только для двух начальных членов этого ряда: $C_6H_5-N^{\bullet}H$, и $C_6H_5-N^{\bullet}-CH_3$.

Нами в течении ряда лет развивается подход к определению $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$ через энергии диссоциации связей (D) с использованием термодинамического соотношения:

$$\Delta_f H^0(R) = D(R-H) - \Delta_f H^0(H) + \Delta_f H^0(RH),$$

где $D(R-H)$ – энергия (энтальпия) разрыва связи, $\Delta_f H^0(H)$ – энтальпия образования атома водорода, $\Delta_f H^0(RH)$ – энтальпия образования исходной молекулы.

В настоящее время накоплен большой массив данных по величинам D в органических соединениях. При этом, главным фактором, сдерживающим реализацию массовых расчетов по определению соответствующих значений $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$, до сих пор являлся дефицит данных по энтальпиям образования исходных молекул. В предыдущих работах нам удавалось преодолеть данное затруднение для некоторых рядов соединений путем использования отдельных реперных величин и надежных и широко апробированных феноменологических методов, в том числе метода макроинкрементного моделирования. Такой подход реализуется в данной работе применительно к фениламинильным радикалам вида $X_n-C_6H_{5-n}-N^{\bullet}H$ и $X_n-C_6H_{5-n}-N^{\bullet}-CH_3$, где X заместители различного строения на бензольном кольце. Всего было рассмотрено 25 радикалов. Таким образом, впервые были определены значения $\Delta_f H^0$ для 23 фениламинильных радикалов.

Верификация полученного массива данных была произведена путем изучения их согласованности в ряду на основании поиска количественной корреляции «строение (энтальпия образования) - свойство». Данная корреляция была построена в рамках аддитивно-групповой модели. При этом использовались некоторые дескрипторы (группы) и их количественные меры (вклады в $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$) из предыдущих работ авторов. Корреляция показала хорошее согласие данных рассчитанных по параметрам модели и значений $\Delta_f H^0(R^{\bullet})$, впервые полученных в данной работе. На этом основании можно полагать, что параметры найденной корреляционной модели могут быть использоваться для прогнозирования $\Delta_f H^0$ других радикалов рассмотренного ряда.

Возможности спиновой химии в исследовании хиральных систем

*Поляков Н.Э., Агеева А.А., Бабенко С.В., Крупна А.И., Кузнецова П.С.,
Лёшина Т.В.*

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Известно, что энантиомеры многих хиральных лекарств проявляют существенные различия в терапевтических свойствах. Эта проблема является крайне важной для медицинской химии, так как большинство лекарств используются в форме рацематов. Яркими представителями препаратов, в которых энантиомеры различаются не только по степени, но и по направлениям терапевтической активности, являются нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП). В частности, напроксен используется только в форме S-изомера, а его R-аналог не проявляет противовоспалительных свойств, но обладает терапевтической активностью в других направлениях.

Чтобы понять причины различий в активности энантиомеров мы разработали оригинальный подход, заключающийся в исследовании взаимодействия энантиомеров хиральных лекарств с хиральными донорами электрона в связанных системах - диадах. Считается, что эти модельные системы имитируют связывание молекул лекарства с хиральными аминокислотными остатками, расположенными в активных центрах соответствующих ферментов или рецепторов.

С использованием разработанного подхода были исследованы фотоиндуцированные процессы в связанных системах с участием известных НПВП напроксена (NPX) и кетопрофена (KP). Исследование методами спиновой химии и фотохимии фотоиндуцированного переноса электрона между (S) и (R) NPX и (S)-триптофаном или (S)-N-метилпирролидином, связанными различными мостиками, показало стереоселективность в скоростях и квантовых выходах переноса электрона и образования эксиплекса. Анализ эффектов ХПЯ (химическая поляризация ядер) показал также различие распределения спиновой плотности в парамагнитной форме (R, S) и (S, S) - диастереомеров. Этот результат напрямую связан с различием в реакционной способности энантиомеров, поскольку спиновая плотность и распределение электронной плотности коррелируют друг с другом.

Эффекты ХПЯ были зарегистрированы также при фотолизе диады KP-N-метилпирролидин. В отличие от фотолиза «свободного» кетопрофена, в связанной системе происходит его фотовосстановление по механизму переноса электрона и протона с последующей циклизацией нейтрального бирадикала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00047).

Влияние состава смеси ионный/неионный ПАВ на характеристики наночастиц, получаемых при микроэмульсионном синтезе

Поповецкий П.С.
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск.

Стабильные концентрированные золи металлов, в особенности серебра, вызывают большой интерес исследователей благодаря широким возможностям получения на их основе проводящих покрытий. Наиболее простым и удобным способом получения стабильных зольей является синтез в обратных мицеллах ПАВ. Одним из наиболее распространенных ПАВ, применяемым для синтеза наночастиц, является бис-2(этилгексил)сульфосукцинат натрия, или АОТ. Наночастицы, стабилизированные анионным АОТ, обладают значительным электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом), что обуславливает высокую стабильность золя и позволяет осуществить концентрирование наночастиц при помощи электрофореза. Но АОТ обладает значительной термической стабильностью и содержит натрий и серу, что усложняет получение проводящих покрытий на основе наночастиц серебра, стабилизированных АОТ. Одним из возможных способов решения этой проблемы видится частичная или полная замена АОТ на неионные ПАВ.

В данной работе исследовалось изменение основных характеристик наночастиц серебра, полученных в обратных мицеллах распространенных неионных ПАВ в *n*-декане при варьировании концентрации ПАВ и при использовании различных концентраций анионного АОТ в качестве со-ПАВ. Особое внимание было уделено электрокинетическим характеристикам получаемых наночастиц, определяющим возможность применения неводного электрофореза для их концентрирования: проверялась равномерность и прямолинейность движения фронта частиц под воздействием электрического поля в соответствии с критериями истинного электрофореза, измерялся ζ -потенциал методом фазового анализа рассеянного света. Для систем с ненулевым ζ -потенциалом были получены концентраты и исследована зависимость содержания металла в концентратах и проводимости получаемых на их основе покрытий от состава смеси ПАВ.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект №18-33-00064 мол_а.

Структура и свойства гетерогенных моно - и биметаллических катализаторов, полученных в сверхкритическом диоксиде углерода

Саид-Галиев Э.Е.¹, Николаев А.Ю.¹, Галлямов М.О.¹, Хохлов А.Р.¹, Васильков А.Ю.¹, Наумкин А.В.¹, Цирлина Г.А.², Исаева В.И.³

1.ИНЭОС РАН, Москва

2.МГУ, Хим.фак-т, Москва

3.ИОХ РАН, Москва

Доклад посвящен особенностям структуры и свойств гетерогенных моно и биметаллических катализаторов, синтезированных в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2). На примере катализатора Pt/C, синтезированного реакционным осаждением прекурсора $\text{COD Pt}(\text{CH}_3)_2$ на поверхность саж AC-1 и Vulcan XC72R с последующим восстановлением металла при 200°C в атмосфере CO_2 , показано, что независимо от нагрузки по металлу (вплоть до 40 % от веса носителя), восстановленные частицы Pt имеют размеры 1-3.5 нм с максимумом при 2.5 нм. Платиновый катализатор отличается равномерным распределением наночастиц металла по поверхности носителя и высокой удельной площадью поверхности, в том числе и электрохимической, что связано с отсутствием поверхностного натяжения (соответственно, капиллярных явлений) и эффективной смачиваемостью любых поверхностей СК CO_2 , а также с высокой диспергирующей способностью СК CO_2 в отношении гидрофобных дисперсий. По комплексу свойств полученные катализаторы не уступают лучшим коммерческим образцам “Highspec-3000” и “Highspec-4000”.

Синтезированы монометаллические ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также биметаллические катализаторы ($\text{Pt-Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Au-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), используя комбинацию флюидной и МПС-технологий. Показана высокая активность этих катализаторов в реакции исчерпывающего окисления CO в CO_2 . Обнаружено возникновение ферромагнитных свойств у Pt в катализаторах на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследована структура синтезированных катализаторов.

В среде СК CO_2 получен гетерогенный катализатор Pd/MOF-5 гидрирования кратных связей фенилацетилена, используя прекурсор $\text{Pd}(\text{acac})_2$ с восстановлением металла в среде водорода. Установлено, что по сочетанию активности и селективности по стиrolу, катализатор, синтезированный в СК CO_2 , по сравнению с прекурсорами $\text{Pd}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ и $\text{Pd}(\text{acac})_2$, введенными в носитель методом «пропитки по влагоемкости» с последующим восстановлением водородом, показал наилучшие результаты. Причины таких свойств обсуждаются в докладе.

Особенности реакции клеток пациентов с солидными опухолями на фотодинамическое воздействие

*Семенова И.В.¹, Белашов А.В.¹, Жихорева А.А.¹, Васютинский О.С.,¹ Авдонкина Н.А.², Балдуева И.А.², Гельфонд М.Л.², Данилова А.Б.²,
Нехаева Т.Л.²*

1. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
2. НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова Минздрава России

Одним из основных идентификаторов механизма клеточной гибели является характер изменения морфологических параметров клеток. В работе исследовалась динамика гибели живых клеток при фотодинамическом воздействии *in vitro*. Клетки почечно-клеточного рака, остеогенной саркомы и меланомы кожи были получены из хирургического материала конкретных пациентов, проходящих лечение в НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова. Регистрация изменений клеточной морфологии проводилась методами цифровой голографической микроскопии и томографии. Голографические методы являются неинвазивными и не требуют применения красителей или каких-либо других дополнительных реагентов.

В качестве фотосенсибилизатора использовался Радахлорин, возбуждение осуществлялось излучением диодного лазера на длине волны 660 нм при плотности мощности 100 мВт/см² в течение 7 мин. Мониторинг клеточных образцов в голографическом микроскопе проводился до фотодинамического воздействия и в течение 90 мин после него с шагом в 15 мин. После обработки полученных голограмм определяли основные морфологические характеристики клеток до и после фотодинамического воздействия. Обработка экспериментальных данных позволила определить динамику изменения среднего фазового сдвига, сухой массы, средней высоты клетки и распределения показателя преломления в клетках трех нозологических форм опухолей, а также выявить особенности изменения этих параметров в клетках разных пациентов.

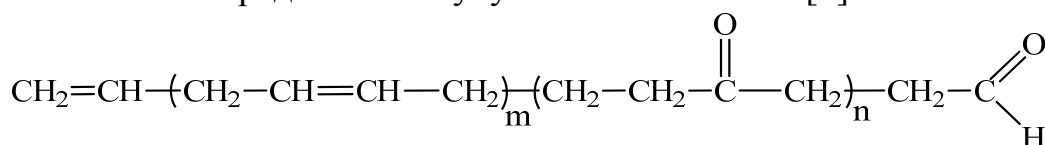
Было показано, что при использованной дозе облучения происходит фотохимически опосредованная гибель опухолевых клеток путем некроза. Наблюдалось значительное уменьшение средней высоты клетки и ее сухой массы, что связано с разрывом мембраны и вытеканием внутриклеточной среды наружу. При этом динамика гибели существенно различалась для клеток разных нозологических форм опухолей. Кроме того, было показано, что клетки одной и той же нозологической формы, но полученные от разных пациентов, демонстрируют разную резистентность к фотодинамическому воздействию. Полученные результаты и разработанные методики могут быть использованы для анализа резистентности солидных опухолей к фотодинамической терапии, а также для подбора доз воздействия для конкретных пациентов.

Исследование свойств полимерных материалов на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидами с различным химическим строением

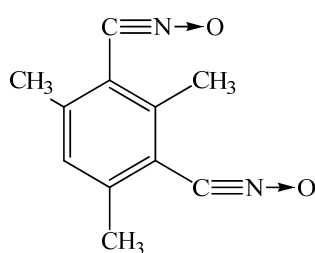
Сидоров О.И.¹ Евсеев Н.Е.¹ Дубков К.А.² Семиколонов С.В.²

1. ФГУП ФЦДТ «Союз», город Дзержинский, Московская область
2. Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, город Новосибирск

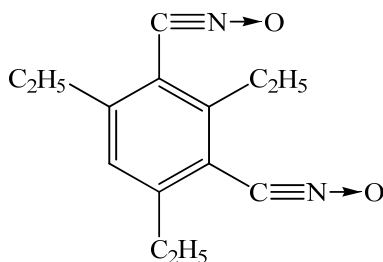
Ненасыщенный поликетон (НПК) – представитель нового типа реакционноспособных олигомеров, получается методом селективного окисления непредельных каучуков закисью азота [1]:



Показано, что НПК с содержанием кислорода 7% и энергией активации вязкого течения 39,9 кДж/моль, может отверждаться динитрилоксидами (ДНО) различного химического строения:



ДНО I



ДНО II

Набухание в трансформаторном масле и дибутилфталате для полимерных материалов на основе (НПК + ДНО I) составляет 13% и 168% соответственно, а для (НПК + ДНО II) 12% и 157% соответственно.

Модуль упругости при растяжении при 50 °С составляет для (НПК + ДНО I) 17,5 кгс/см², а для (НПК + ДНО II) 30,0 кгс/см².

По совокупности свойств полимерные материалы на основе НПК, отверждаемого ДНО различного химического строения, перспективны для применения в качестве основы маслостойких клеев и герметиков [2].

Литература

1. К. А. Дубков, Г. И. Панов, В. Н. Пармон Оксид азота(I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей С=С органических соединений //Успехи химии. 2017. т. 86. №6. с. 510-529.
2. Сидоров О.И., Евсеев Н.Е., Дубков К.А., Семиколонов С.В., Плешаков Д.В. Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона – нового типа реакционноспособных олигомеров. Пластические массы, 2018, № 11-12, с. 14–21.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00706)

Никель-содержащие оксиды Ce-Zr, допированные Ti и Nb: каталитические свойства в реакциях конверсии метана и этанола

*Симонов М.Н.^{1,2}, Беспалко Ю.Н.^{1,2}, Смаль Е.А.¹, Федорова В.Е.¹,
Валеев К.Р.¹, Краснов А.В.¹*

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Углекислотная конверсия метана является перспективным способом преобразования обоих парниковых газов, а также модельной реакцией для изучения трансформации других видов топлива. Катализаторы на основе никеля привлекают внимание из-за высокой активности и низкой стоимости. Основным недостатком таких катализаторов является быстрая дезактивация из-за зауглероживания и блокировки активных центров. Перспективными носителями таких катализаторов являются оксиды с высокой подвижностью кислорода, способствующие газификации предшественников кокса, и, следовательно, увеличению стабильности. Подвижность кислорода и реакционная способность оксида Ce-Zr может быть увеличена путем введения различных дополнительных катионов. В случаях, когда размер допирующих катионов отличается от такового для церия, это приводит к изменению длин связей катион-кислород, образованию дефектов в структуре и, следовательно, к изменению подвижности кислорода.

В настоящей работе были синтезированы и детально охарактеризованы образцы катализаторов на основе смешанных оксидов церия-циркония, допированных катионами ниобия и титана.

Образцы сложных оксидов были синтезированы по оригинальной методике соосаждения в сверхкритических спиртах в проточном режиме. Никель наносили методом пропитки из водных растворов с последующей сушкой и прокалкой. Носители и катализаторы исследовали методами РФА, ИК, КР, ПЭМВР, РФЭС, H₂-ТПВ. Каталитическая активность образцов была изучена в проточных установках в реакциях углекислотной конверсии метана (УКМ) и этанола (УКЭ).

По данным РФА и КР все образцы являются однофазными, параметр решётки оксида церия-циркония увеличивается после введения катионов ниобия или титана. Размер кристаллитов допированных оксидов не изменяется после проведения реакции УКМ, что указывает на их высокую термостабильность. По данным РФЭС введение катионов изменяет электронные свойства оксидов, зарядовое состояние и концентрацию церия и никеля на поверхности. Наивысшая каталитическая активность достигается на образце, допированном ниобием, в то время как самую низкую скорость дезактивации проявляет образец, совместно допированный ниобием и титаном.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10167).

Влияние морфологии цеолита ZSM-23 на свойства катализаторов гидроизомеризации Pt/ZSM-23/Al₂O₃

Смирнова М.Ю.^{1,2}, Пирютко Л.В.¹, Климов О.В.¹, Носков А.С.¹

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

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Гидроизомеризация н-алканов является важным процессом для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и смазочных масел. Для данного процесса используют бифункциональные катализаторы, содержащие металлические и кислотные центры. Наиболее перспективными кислотными материалами для катализаторов гидроизомеризации на данный момент считаются одномерные среднепористые цеолиты (такие как, ZSM-23, -22, SAPO-11, -41, -31).

Игольчатая морфология является характерной для цеолитов ZSM-23 и проявляется вне зависимости от темплата. Однако темплат определяет L/D «иголок», а также степень и характер их агломерированности, что может оказывать влияние на селективность превращения н-алканов ввиду одномерности канальной структуры ZSM-23 и расположения входов в каналы на торцах игл. В данной работе были сопоставлены свойства катализаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃, приготовленных на основе цеолитов с близким содержанием алюминия (Si/Al=24-30), но различным отношением L/D и морфологией агрегатов.

Таблица 1. Свойства исходных цеолитов и катализаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃, где Z - коммерческий цеолит; R - темплат, использованный при синтезе; Si/Al = Si/Al_{РФЭС}; D(Pt) – дисперсность Pt; X – конверсия н-декана при 290°C, Y – максимальный выход i-C₁₀.

Цеолит	R	Si/Al	V _{микро} /V _{мезо}	S _{внеш}	L/D	D(Pt), %	X, %	Y, %
Z	?	29	0,061/0,40	53	≤ 7	48	81	61
NT	не исп.	20	0,083/0,10	17	≤ 40	52	71	29
FA-30	ДМФА	40	0,073/0,40	72	≤ 40	42	41	65

Как видно из данных Таблицы 1, способ синтеза помимо текстурных свойств влиял на распределение алюминия по кристаллу. При сравнении концентраций Al, определенных методами химического анализа и РФЭС, был сделан вывод, что алюминий распределен равномерно в случае образца Z, локализован в центре кристалла в случае FA-30 и сконцентрирован на поверхности в случае бестемплатного синтеза. Сопоставление данных по адсорбции, кислотности и результатов по превращению н-декана для разных образцов позволяет заключить, что при условии близкого содержания КЦ селективность катализаторов гидроизомеризации на основе ZSM-23 в большей степени определяет распределение алюминия по кристаллу, чем морфология цеолита.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидий № 14.610.21.0009 (RFMEFI61017X0009).

Лазерно-стимулированный пиролиз этана и пропана

Снытников В.Н.^{1,2}

1. ИК СОРАН, Новосибирск

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Для дегидрирования этана и пропана экспериментально продемонстрирована возможность осуществления пиролиза с инициированием радикалов в газовом потоке лазерным излучением. При этом основная часть энергии для протекания эндотермических реакций вводится, как и в традиционных установках пиролиза, через стенки реактора в поток реагентов. Данный режим определяется по скачкообразному появлению водорода и значительной конверсии этана на выходе реактора при пониженных температурах его стенок, при которых без инициирования радикалов реакция синтеза этилена отсутствует. Экспериментально изучены зависимости конверсий этана и пропана от плотности мощности лазерного излучения, от соотношения между мощностью тепла со стенок реактора и мощностью вводимого излучения, от общего расхода и соответственно средней скорости реагентов в реакторе. Эти данные в силу своей оригинальности и новизны представляют значительный интерес с точки зрения лазерной термохимии. Получены данные математического моделирования пиролиза легких алканов в пространственной трехмерной геометрии с учетом химических и других процессов. Обсуждаются компактные кинетические схемы, пригодные для использования в расчетах реакторов с высокими конверсиями этана и пропана.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Эффект неспецифического ингибирования каталитической активности β -подобных полимераз короткими полинуклеотидами.

Стовбун С.В., Кузнецов Д.А.
ИХФ РАН, Москва

Эвристическим источником этой работы являются экспериментально обнаруженные эффекты влияния магнитного изотопного эффекта (МИЭ) на каталитическую активность ДНК-полимеразы β , а также на выживаемость онкоклеток. Ранее на лейкозных клетках HL-60 было установлено, что их выживаемость в присутствии магния -25 имеющего не нулевой магнитный ядерный момент уменьшается по сравнению с природным пулом магния. Аналогичный результат был получен на лейкозных клетках HL-60 для кальция -43 и цинка -67 , а также для всех перечисленных магнитных изотопов на культуре клеток ретинобластомы. Также было показано, что процессивные свойства репарационной β -подобной полимеразы зависят от МИЭ, так что размер синтезируемого полинуклеотида уменьшался от 200 н до 40 н при увеличении доли магнитного изотопа.

Ядерно-магнитная зависимость синтеза ДНК однозначно свидетельствует о том, что механизм репликации включает ион-радикальные стадии, в которых образуются ион-радикальные пары. Однако остается совершенно не ясным, чем может отличаться молекулярно-динамический дизайн ион радикальной реакции синтеза ДНК в нормальной и раковой клетках. Так, в пределах пространственного масштаба (менее 10 нм) этой реакции все физические параметры, описывающие молекулярно-биологическую систему клетки при наблюдаемых скоростях пролиферации нормальной и онкоклетки идентичны. Очевидно, что реакция синтеза ДНК, не может быть источником апоптоза онкоклеток в соответствии с зависимостью их выживаемости от МИЭ. Однако это различие в МИЭ зависимой выживаемости онкоклеток может быть связано именно с экспериментально установленной репарационной активностью β -подобных полимераз. По нашему предположению синтезируемые β -полимеразой полинуклеотиды размером ~ 40 н способны ингибировать их активность. В силу случайного характера локального повреждения ДНК, при репарации должна наблюдаться сильная вариабельность полинуклеотидного состава. В работе экспериментально было показано, что ингибитором каталитической активности β -полимераз выступают полинуклеотиды произвольного состава длиной $\sim 50-100$ н. При этом, наличие в естественном пуле металла изотопа с магнитным моментом создает обратную отрицательную связь между скоростью деления клетки и соответственно числом ошибок синтеза ДНК и репарационной активностью метал зависимой β -полимеразы по синтезу относительно коротких полинуклеотидов. Вероятно, что такой МИЭ является естественным компенсационным механизмом, обеспечивающим устойчивость пролиферации клеток в условиях малых биологических смещений.

Новые гетероядерные карбоксилатные комплексы платины(2+): синтез, строение, реакции и перспективы применения в катализе

И.П. Столяров¹, Н.В. Черкашина¹, А.В. Чураков¹, И.А. Якушев¹,
Е.В. Фатюшина¹, В.А. Гринберг²

¹ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Синтезированы и структурно охарактеризованы новые гетероядерные ацетатные комплексы платины с другими металлами – от щелочноземельных до переходных и редкоземельных. Основной структурный фрагмент в строении этих комплексов – $M(\mu\text{-OAc})_4M'$, а межатомное расстояние между атомами металлов меньше суммы их ковалентных радиусов. Удалось получить комплексы различного строения и с разным соотношением между числом атомов металлов. Изучено взаимное влияние соседних атомов разных металлов в комплексах на их реакционную способность в реакциях обмена лигандов и в каталитических реакциях. Так, наличие атомов других металлов в молекулах комплексов заметно облегчает обмен ацетатных лигандов в окружении атома платины на другие карбоксилаты. При взаимодействии с Р-, N и S-донорными лигандами образуются соотв. моноядерные комплексы платины. Гетероядерные комплексы платины из-за различий в электроотрицательности атомов разных металлов оказывают сильное поляризующее действие на молекулы субстратов, что проявляется в высокой реакционной способности комплексов. Координация разных субстратов на соседних атомах металлов влияет на скорость и направление каталитических реакций. Обнаружено, что ацетатные гетероядерные комплексы платины проявляют необычную активность в гомогенных реакциях не только гидратации нитрилов, гидрирования и переноса водорода, но и окисления. Комплекс $Pt(\mu\text{-OAc})_4Co(H_2O)$ катализирует гомогенную реакцию окисления циклогексена в адипиновую кислоту. Будут обсуждены механизмы этих каталитических реакций.

Гетероядерные комплексы платины восстанавливаются с образованием наноразмерных интерметаллидов и сплавов, что открывает возможности их применения в качестве прекурсоров в топливных элементах [1] и в качестве биметаллических катализаторов гидрирования и гидроочистки.

[1] V.A. Grinberg, V.V. Emets, A.D. Modestov, N.A. Mayorova, A.A. Shiryaev, V.V. Vysotskii, I.P. Stolyarov, A.A. Pasyanskii, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, v.55, N 2, p.277

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00228)

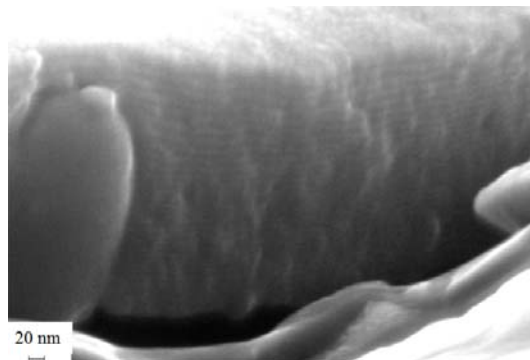
Свойства пленочных материалов на основе Ag_2Se

Тверьянович Ю.С., Разумцев А.А., Фазлетдинов Т.Р.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Интерес к Ag_2Se обусловлен не только сочетанием полупроводниковых свойств и суперионной проводимости в высокотемпературной модификации, но и образованием обширной области твердых растворов с Ag_2S , который предлагается использовать для изготовления устройств гибкой микроэлектроники [1].

В результате лазерной абляции Ag_2Se получаются аморфные пленки, кристаллизация которых при охлаждении после высокотемпературного прогрева, приводит к формированию стехиометрической ориентированной кристаллической структуры. На формирование ориентированной структуры оказывает влияние частичное испарение селена с поверхности пленки при прогреве до 270°C .

Защита поверхности пленки тонким слоем халькогенидного стекла, предотвращающего обеднение селеном при повышенных температурах, снижает степень выраженности кристаллической ориентированной структуры и выявляет частичную стабилизацию высокотемпературной (α) суперионной модификации Ag_2Se при комнатной температуре. При этом α -модификация испытывает значительные механические напряжения, создаваемые более плотной β -модификацией Ag_2Se .



$10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Созданная лазерной абляцией нанослоистая структура (см. фото поперечного скола), состоящая из 62 слоев Ag_2Se и халькогенидного стекла, общей толщиной 700 нм остается аморфной после трехкратного прогрева до 250°C . При температурах, не превышающих 140°C , она обладает удельной ионной проводимостью $\approx$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00121). Исследования проводились в РЦ «ОЛМИВ», «НТ», «РДМИ», «ЦДФММФН» научного парка СПбГУ.

[1] X. Shi, H. Chen, F. Hao, R. Liu, T. Wang, P. Qiu, U. Burkhardt, Y. Grin, L. Chen. Nature Materials volume 17, pages 421–426 (2018)

Численное моделирование высокотемпературного пиролиза бензола

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

Бензол является самым простым широко используемым ароматическим углеводородом, что обуславливает к нему большое внимание при исследовании пиролиза, воспламенения и горения с участием различных ароматических углеводородов. В настоящее время большой разброс экспериментально полученных данных по пиролизу бензола приводит к проблемам по численному моделированию этого процесса. В работе проведен анализ представленных в литературе экспериментальных данных по пиролизу бензола, полученных различными методиками регистрации по расходу бензола и выходу его продуктов. Диапазон температуры составил от 900 до 2100 К при давлении от 0.5 до 10 атм. Проведено численное моделирование с использованием ряда детальных кинетических механизмов (ДКМ). Показано, что в зависимости от выбранного температурного диапазона различные ДКМ могут давать отличающиеся результаты. Определены диапазоны температур и соответствующие им ДКМ, для которых данные численного моделирования описывают результаты экспериментов.

Исследование токопроводящих элементов, сформированных термическим и лазерным спеканием чернил на основе наночастиц Cu/Ag со структурой ядро-оболочка

*Титков А.И.¹, Логутенко О.А.¹, Воробьев А.М.¹, Баев С.Г.², Бессмельцев В.П.²,
Юхин Ю.М.¹, Ляхов Н. З.¹*

1.ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

2.ИАиЭ СО РАН, Новосибирск

С развитием цифровых технологий 2D- и 3D-печати наночастицы металлов, таких как серебро, золото, медь, а также сплавов стали активно использовать как основу электропроводящих паст и чернил для печатной электроники [1]. Разработка чернил с необходимыми для печати функциональными свойствами, а также новых методов постобработки для формирования электропроводящих элементов и покрытий является актуальной задачей [1,2].

В данной работе синтезированы биметаллические наночастицы Cu/Ag с размерами ~10 нм со структурой ядро–оболочка путем восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди гидразингидратом в бензиловом спирте с последующим восстановлением ионов серебра на поверхности меди по реакции трансметаллизации. Исследована окислительная стабильность наночастиц при нагреве и выявлены особенности разложения стабилизирующей органической оболочки. Разработан состав чернил на основе наночастиц Cu/Ag, диспергированных в смеси нетоксичных растворителей, методами печати и центрифугирования сформированы тонкие пленки на полиимиде и исследована структура и электрические свойства токопроводящих слоев, полученных после их лазерного и термического отжига. Эксперименты по термическому отжигу наночастиц Cu/Ag показали, что для получения слоя, имеющего низкое удельное электрическое сопротивление необходим отжиг при 250-300 °С в инертной атмосфере. Исследование процесса лазерной обработки пленок на полиимиде показало, что наиболее оптимальным является двухпроходный режим спекания, когда при первом проходе происходит испарение остатков растворителя, а при втором – спекание наночастиц. Электрическое сопротивление пленок, полученных методом лазерного спекания близко к сопротивлению пленок, полученных термическим отжигом в инертной атмосфере.

Литература

1. D. Wang et al., Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 4611—4641; A. Kamyshny and S. Magdassi, Chem. Soc. Rev., 2019, 48, 1712-1740
2. S. Wunscher, R. Abbel, J. Perelaer and U.S. Schubert, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 10232

Продукты реакции пероксинитрита в активном центре гемоглобина N согласно МКССП квантовохимическим расчетам

Симон К.П., А.В. Тулуб

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

При взаимодействии радикала NO с анионом молекулы кислорода в газовой фазе образуется слабосвязанный комплекс, это пероксинитрит [OO-NO]⁻. Основное электронное состояние комплекса (OONO)⁻ представляет нитратный анион [NO₃]⁻ с геометрией правильного треугольника. Реакция перегруппировки [OO-NO]⁻ → [NO₃]⁻ в газовой фазе не происходит ввиду высокого значения активационного барьера. В присутствии катионов железа реакция становится возможной, она представляет значительный интерес в связи с открытием защитной реакции бациллы туберкулеза (*M. tuberculosis*) и имеет место в активном центре усеченного гемоглобина N (Truncated hemoglobin N), сокращенно – trHbN, который включает железопорфириновое кольцо FeP и связанную с железом имидазольную группу C₃N₂H₄. Реакция с катионом железа схематически записывается в виде



Активный центр находится в полости, включающей ряд аминокислот и некоторое число молекул воды и характеризуется длинным (20Å) и коротким (8Å) каналами в белковой матрице, в которых соответственно диффундируют к атому железа молекулы кислорода и радикалы NO, те и другие возникают в результате активизации иммунной системы организма. Удаление аниона [NO₃]⁻ из активного центра осуществляется с участием двух молекул воды по третьему каналу, белковая матрица которого обладает свойством гидрофобности. Образование [NO₃]⁻ позволяет гемму избежать разрушительного воздействия кислорода и радикала NO в латентном состоянии бациллы туберкулеза.

Значительный интерес представляет возможность протекания иного типа реакции, альтернативной реакции (1), что может быть связано с переходом всего активного центра из латентного состояния в активное. В качестве альтернативных продуктов реакции в литературе упоминался диоксид азота NO₂ и оксид азота NO, в частности, радикал NO₂ оказывает деструктивное воздействие на ряд биологических структур в живом организме, что может инициировать ряд болезней. Возможные реакции образования этих продуктов детально рассматривались в [1] методом молекулярной динамики (QM/MM) с учетом молекул воды и 131 молекулы аминокислот при общем числе 6867 атомов в реальной "биологической" полости с учетом влияние среды учитывалось в модели поляризующегося континуума (PCM) с диэлектрической восприимчивостью ε=4. Инфракрасные спектры FeP исследовались в [2], равновесные геометрия и электронные характеристики согласно МКССП расчетам в [3-5].

В данной работе методом МКССП выполнен расчет переходных состояний на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при полном спине

S=2.5 в реакции взаимодействия пероксинитрита с активным центром (FeP)+(C₃N₂H₄) гемоглобина N. Рассмотрены также и другие спиновые состояния ППЭ.

Пероксинитрит предполагается связанным с двумя молекулами воды [(H₂O)₂OO-NO]⁻, реакция заканчивается образованием нитратного аниона [NO₃]⁻ и характеризуется двумя переходными состояниями (ПС). Структура минимумов ППЭ между этими состояниями указывает на возможность появления *под воздействием среды* в биологически активной полости другого канала реакции с выделением как оксида так и диоксида азота. Существенным моментом является значительная величина дипольных моментов аминокислот и возможность их дальнейшего увеличения под влиянием воды.

1. Mishra S., Meuwly M. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 2968 – 2982.
2. Kurtikyan T.S., Ford P.C. // Angew. Chem. Int. – 2006. – **45**. – P. 492 – 496.
3. Симон К.В., Тулуб А.В. // Оптика и спектроскопия. – 2009. – **107**. – С. 46 – 53.
4. Simon K.V., Tulub A.V. // Mathematical Biology & Bioinformatics. – 2011. – **6**. – С. 23 – 3.9.
5. Симон К.В., Тулуб А.В. // Журнал Структурной Химии. – 2016. – **57**. – С. 21 – 31.

Погрешности функционалов DFT при расчете полной электронной энергии

ТУРОВЦЕВ В.В.^{1,2}, ОРЛОВ Ю.Д.², ОРЛОВ М.Ю.², КАПЛУНОВ И.А.²

¹ ФГБОУ ВО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ», ТВЕРЬ

² ФГБОУ ВО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», ТВЕРЬ

Современные модели квантовой химии, использующие орбитальное приближение, можно условно разделить на одnodетерминантные и многодетерминантные. Точность расчета полной электронной энергии E_{total} (а также Поверхности Потенциальной Энергии) в первую очередь достигается увеличением базиса, по которому раскладываются молекулярные орбитали, и только потом способом учета электронной корреляции; в вариационных методах с увеличением базиса расчетная погрешность E_{total} должна уменьшаться. Многодетерминантные модели, в силу своего определения, очень ресурсоемки и существенно ограничены по числу электронов (молекулярных орбиталей). Изучение больших многоатомных и многоэлектронных молекул, принимая во внимание отмеченные выше условия, требует перехода от многодетерминантных моделей к теории функционала плотности (DFT).

Методами B1LYP, B1PW91, B3LYP, BHandH, BHandHLYP, BLYP, BP, CAMY-B3LYP, HTBS, KMLYP, LCY-BLYP, LCY-BP86, LCY-PBE, LDA, M06, M06-2X, M06-HF, M06L, mPBE, mPW, MPW1K, MPW1PW, O3LYP, OLYP, OPBE, OPBE0, PBE, PBE0, PBEsol, PW91, revPBE, revTPSS, RPBE, TPSS, TPSSH, X3LYP и HF с помощью программы ADF [1] проведен расчет E_{total} и энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ соединений GeO_2 , C_2H_6 , NH_2CHO , C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ в слетеровом декартовом базисе QZ4P, и найдены ошибки расчета E_{total} и $\Delta_f H_{298}^0$ на вариационном пределе. Использование базиса QZ4P и настройки программы ADF [2] выбраны так, что позволяют отнести данные ошибки к внутренней структуре функционалов DFT. Большое число слетеровых функций в базисе QZ4P не предполагает его применения в обычных расчетах многоатомных и многоэлектронных молекул, поэтому изучена зависимость величин E_{total} и $\Delta_f H_{298}^0$ от вида (размера) базиса с использованием QZ4P, aug-TZ2P и TZ2P. Показано, что оптимальными сочетаниями являются DFT/TZ2P, где DFT = M06, M06L, CAMY-B3LYP, TPSS.

1. te Velde G., Bickelhaupt F.M., van Gisbergen S.J.A., Fonseca Guerra C., Baerends E.J., Snijders J.G., Ziegler T. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 931.
2. Turovtsev V. V., Orlov Yu. D., Kaplunov I. A. // J. Struct. Chem. V. 59. No. 8. 2018. P. 1960.

Люминесценция суспензий сульфатов лантанидов в аренах инициированная ультразвуковой кавитацией при 44 кГц

Тухбатуллин А.А., Бурангулова Н.Ф., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

В последнее десятилетие возрос интерес к исследованию в области ультразвуковой люминесценции, как одного из способов выявления механизма воздействия акустических волн на вещество и возможного контроля за сонохимическими реакциями. Так недавно была обнаружена новая разновидность свечения при ультразвуковом воздействии на суспензии, которая возникает под воздействием кавитационных ударных волн – сонотриболюминесценция (СТЛ) [2, 3]. Основным преимуществом СТЛ суспензий является высокая интенсивность свечения, на порядок превышающая интенсивность сонолюминесценции в истинных растворах. К тому же в спектрах возможно регистрации атомарных и молекулярных линий. Так как, СТЛ суспензий была рассмотрена в основном при 22 кГц, в настоящей работе проведены эксперименты по СТЛ суспензий кристаллов солей лантанидов в аренах (бензол, толуол, п-ксилол) под действием ультразвука с частотой 44 кГц. Увеличение частоты до 44 кГц не повлияло на положение максимумов основных эмиттеров (ионы Ln^{3+} , молекулы $^*\text{N}_2$ в суспензиях в толуоле и п-ксилоле, а также в УФ области спектра флуоресценция аренов) в спектрах СТЛ суспензий. Тем ни менее, интенсивность полос молекул аренов во всем диапазоне мощностей увеличивается 1,5-2 раз по сравнению с СТЛ суспензий при 22 кГц. Такая зависимость интенсивности свечения от частоты и мощности ультразвука связана с увеличением числа кавитационных пузырьков и их последующем интенсивным коллапсом с формированием сильных ударных волн, приводящих к ускорению частиц и их столкновений в системе. Таким образом, СТЛ может стать методом для спектрально люминесцентного сопровождения за ходом сонохимических и механохимических реакций. Выявление механизмов СТЛ и его связи с физическими параметрами воздействия ультразвука на суспензии является основой для разработки новых физико-химических технологий обработки гетерогенных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 17-42-020200.

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

Получение 1,3-бутадиена и изопрена в процессах дегидрирования продуктов ферментации на пористых керамических каталитических конвертерах

Федотов А.С.¹, Константинов Г.И.¹, Уваров В.И.², Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. ИСМАН РАН, Черноголовка

Разработана оригинальная двухстадийная схема получения 1,3-бутадиена и изопрена в процессах дегидратации н-бутанола и изоамилового спирта с последующим дегидрированием соответствующих образующихся олефинов на пористых керамических каталитических $\text{Fe-Cr}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ конвертерах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и модифицированных наноразмерными гетерометаллическими компонентами с применением алкоксо-метода.

Показано, что исчерпывающая дегидратация спиртов в олефины с практически 100 %-ой селективностью протекает на полученном методом СВС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температуре 300 °С, что на 50 градусов ниже, чем на промышленных гранулах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Обнаружено, что разработанные конвертеры позволяют эффективно получать 1,3-бутадиен и изопрен в более мягких условиях, чем промышленные. При этом за ~20 ч проведения опыта снижение каталитической активности системы не наблюдалось, в отличие от промышленных процессов, в которых стадия регенерации осуществляется каждые 8-15 мин.

Использование гибридного каталитического мембранного реактора (ГМКР), содержащего $\text{Fe-Cr}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ конвертер с интегрированной Pd-Ru мембраной для селективного отвода водорода из зоны реакции, позволяет увеличить производительность по 1,3-бутадиену на 50%, с 16,5 до 22,6 л/(ч·г_{акт.комп.}), со степенью извлечения ультрачистого водорода ~16%. Показано, что эффективность работы ГМКР в процессе дегидрирования бутиленов в 1,3-бутадиен приблизительно на 37% выше, чем осуществление этого же процесса в проточном режиме работы реактора без извлечения водорода.

Таким образом, предложенная двухстадийная схема может быть эффективно использована для получения из побочных ферментативных продуктов ценных мономеров и ультрачистого водорода, являющегося востребованным сырьём органического синтеза, а также экологически безопасным топливом для водородных двигателей внутреннего сгорания и топливных элементов.

Благодарности

Данная работы была выполнена в ИНХС РАН и поддержана Грантом РФФ № 17-13-01270.

Парамагнитные комплексы никеля в металлокомплексном катализе

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

РТУ «МИРЭА», МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Парамагнитные комплексы никеля могут участвовать в каталитических процессах в качестве интермедиатов. Так комплексы Ni(I) и Ni(III) обнаружены, в частности, в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетиленов, полимеризации стирола, циклодимеризации норборнадиена (НБД). Тем не менее, роль парамагнитных частиц в катализе остается неясной.

При взаимодействии $\text{Ni}(\text{all})_2$ ($\text{all} - \text{C}_3\text{H}_5$, $1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, $2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, $1\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4$) и НБД обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I). Такие комплексы впервые наблюдаются для систем, не содержащих традиционные стабилизирующие лиганды. Напротив, их присутствие приводит к исчезновению парамагнитных частиц. При взаимодействии НБД с разными по строению $\text{Ni}(\text{all})_2$ стационарные концентрации Ni(I) существенно различаются (10^{-3} - 10^{-6} от общей концентрации никеля при 298 К). В основе механизма образования Ni(I) лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и контрдиспропорционирования $\text{Ni}(\text{all})_2$ и $\text{Ni}(\text{НБД})_2$. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

Вероятно, при формировании комплекса Ni(I) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально подтверждено их наличие в реакционной системе. В то же время доказано, что наблюдаемые сигналы ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом π, σ -комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni(I).

Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут циклодимеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный каталитический процесс, вероятно, незначителен.

Разработана серия высокоэффективных и легкодоступных катализаторов на основе комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами для гомосочетания арилгалогенидов. Методом ЭПР-спектроскопии впервые зафиксирован и исследован парамагнитный комплекс никеля (I) – вероятный интермедиат каталитической реакции. На основании кинетических и спектральных данных предложен непротиворечивый механизм гомосочетания арилгалогенидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-13-00415).

Структурообразующие мотивы катионов магния и цинка в белках: расчёты констант комплексообразования

Капуста Д.П.¹, Метелешко Ю.И.¹, Брехов А.Т.¹, Бабчук И.В.¹, Хренова М.Г.^{1,2}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва

Процессам комплексообразования металлов с органическими лигандами уделяется большое внимание со стороны экспериментальных исследований. Теоретические исследования в этом направлении представлены меньше, поскольку используемые на сегодняшний день методы, как правило, не дают возможности приблизиться к экспериментальным значениям констант равновесия и поэтому не представляют интереса для исследователей-экспериментаторов. В литературе представлены газофазные расчёты комплексов металлов с лигандами, которые имеют весьма опосредованное отношение к процессам в водных растворах, или расчеты методом классической молекулярной динамики, описывающие конформационный набор состояний, реализуемых в конденсированной фазе, однако используемые силовые поля не позволяют адекватно описывать координационную сферу металла, особенно когда речь идет о двух- или трехзарядных катионах.

В данной работе представлены результаты изучения комплексообразования катионов магния и цинка со спиртами и тиолами, являющимися модельными соединениями для типичных лигандов, серина и цистеина, в белковых макромолекулах. Для оценки констант комплексообразования применяется метод молекулярной динамики с потенциалами метода функционала электронной плотности в варианте PBE-D3/SVP, а также с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики PBE0/6-31G** в рамках оригинального разработанного интерфейса программных пакетов NAMD и Firefly. Также представлены результаты для реальных биологических объектов, а именно цинксодержащего белка матричной металлопротеиназы и малых ГТФаз, содержащих катион магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00605) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

Влияние оксида натрия на температуры плавления золы твердых бытовых отходов

Цветков М.В.¹, Цветкова Ю.Ю.¹, Фрейман В.М.^{1,2}, Зюкин И.В.², Кислов В.М.¹

1. ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В России ежегодно образуется 50-55 млн.т./год твердых бытовых отходов (ТБО) и эта цифра постоянно растет. Большая часть отходов отправляется на свалки (90%), которые занимают огромные площади земли, и при самовоспламенении загрязняют окружающую среду вредными газами. В настоящее время одним из перспективных методов термической переработки ТБО является газификация в режиме фильтрационного горения, которая предполагает твердое золоудаление. В ТБО содержится значительное количество Na_2O и K_2O (5-8 масс.%), которые снижают температуру плавления золы, тем самым ограничивая максимальную рабочую температуру газификации. Целью работы является изучение влияния оксида натрия на температуру плавления золы ТБО.

Влияние оксида натрия исследовали путем добавления карбоната натрия к модельному составу золы, который состоял из бумаги и картона (40%), пищевых отходов (22%), пластмассы (10%), стекла (7%), алюминиевых банок (5%), железной проволоки (3%), древесины (7%), текстиля (3%), кожи и резины (3%).

Образцы золы ТБО готовили в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013. Химический состав золы ТБО в пересчете на оксиды: SiO_2 – 24.21%, Al_2O_3 – 12.09%, Fe_2O_3 – 3.01%, CaO – 42.41%, MgO – 2.32%, Na_2O – 3.25%, K_2O – 1.5%, P_2O_5 – 2.53%, CO_2 – 4.59 %, остальные (SO_3 , TiO_2 и др.) – 4.09%. Основно-кислотное соотношение оксидов для золы ТБО равно 1.32, что относит золу ТБО к средней степени шлакуемости. Определение температур плавления золы ТБО проводили по ГОСТ Р 54238-2010.

Экспериментально измеренные температура начала плавления составила $1210 \pm 4^\circ\text{C}$ (DT); температура образования сферы – $1290 \pm 4^\circ\text{C}$ (ST); температура образования полусферы – $1320 \pm 4^\circ\text{C}$ (HT). При температуре $1360 \pm 4^\circ\text{C}$ наблюдали полное плавление образца (FT) и растекание его на фарфоровой подложке. Температуры плавления золы ТБО снижаются на $30-50^\circ\text{C}$ при повышении содержания оксида натрия на каждые 5 масс.% с 5 до 25%. Проведенные теоретические расчеты температур плавления золы ТБО хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Измерения химического состава золы ТБО выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-08-00244 и Государственного задания №0089-2019-0018.

Разработка катализаторов селективного гидрирования фурфурола

Чистяков А.В.

Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева Ран, Москва

Фурфурол является продуктом переработки лигноцеллюлозного сырья, т.е. его получение из, например, отходов сельскохозяйственной промышленности позволяет значительно снизить экологическую нагрузку такого производства и использовать альтернативные, ранее не используемые источники углеводородов. Один из продуктов, селективного гидрирования фурфурола – 2-метилтетрагидрофуран является основным компонентом электролита для литиевых анодов, широко применяемых в современных литиевых аккумуляторах, а также утвержден Департаментом Энергетики США в качестве компонента моторного топлива.

В настоящее время существуют промышленные процессы гидрирования фурфурола в 2-метилтетрагидрофуран, однако, подавляющее их большинство являются периодическими, кроме того в них достигается не высокая селективность 70-80%. Одним из основополагающих принципов «зеленой химии» является минимизация отходов и побочных продуктов производства. Таким образом, задача разработки новых биметаллических катализаторов, проявляющих высокую селективность и стабильность в реакторах проточного типа в процессе гидрирования фурфурола в 2-метилтетрагидрофуран является весьма актуальной.

В настоящей работе синтезированы биметаллические катализаторы на основе гамма оксида алюминия с нанесенными парами активных компонентов: Pt-Ni, Pt-Cu (оба нанесены из смеси монометаллических солей), Fe-Sn (нанесен из гетерометаллического комплекса). Изучение каталитической активности разработанных катализаторов показало их большой потенциал для дальнейших исследований. Установлено, что при температуре 70 °С основным продуктом гидрирования фурфурола на всех трех системах является 2-метилфуран, селективность образования которого достигает 93 % при конверсии фурфурола 67-74 %. При температуре 150 °С кардинально меняется селективность процесса – основным продуктом является фуриловый спирт, селективность образования которого достигает при степени конверсии фурфурола 73-99 %. Особо следует отметить, что выход продуктов осмоления фурфурола в проведенных экспериментах не превышает 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10216)

Сопряженные электронные переходы на поверхности твердого тела

Чолач А.Р.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Исследование механизма гетерогенно-каталитической реакции включает установление и изучение свойств интермедиатов, которые образуются в результате адсорбции и последующих превращений в адсорбированном слое. В работе показана возможность получения результатов такого рода методом Спектроскопии потенциалов исчезновения (СПИ), который основан на регистрации упругоотраженных электронов в ходе порогового возбуждения внутренних уровней электронами переменной энергии [1].

Проведено исследование адсорбированных состояний H_2 , CO , O_2 и NO и реакции $\text{NO} + \text{H}_2$ на поверхности монокристалла $\text{Pt}(100)$ методом СПИ. Обнаружено, что рассеяние энергии, за порогом $\text{Pt}4d_{5/2}$, происходит путем возбуждения плазмонов и разрешенных переходов типа shake-up и shake-off в валентных зонах – как возбужденного атома Pt, так и связанных с ним адсорбированных частиц. Как следствие, в спектрах СПИ наблюдается серия сателлитов, которая соответствует структуре валентных состояний Pt и компонентов адсорбированного слоя, включая атомы водорода. Чем сложнее адсорбированная частица, тем более специфичны ее валентные состояния, и тем проще ее идентифицировать путем сопоставления спектральных сателлитов СПИ со структурами валентных состояний наиболее вероятных, из числа возможных, частиц, полученных методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности. Установлено образование интермедиата $\text{NH}_{\text{ад}}$ в ходе реакции $\text{NO}_{\text{ад}} + \text{H}_2$, в согласие с литературными данными.

Возбуждение внутреннего уровня и принадлежность начального и конечного состояния одной электронной конфигурации – необходимые условия сопряженных переходов, которые систематически наблюдаются методами СПИ, Оже-электронной спектроскопии и спектроскопии мягкого рентгеновского излучения, но не в спектрах характеристических потерь энергии электронов. Контроль сопряженных переходов осуществим при помощи любого анализатора или фильтра упругоотраженных электронов, позволяет многократно, за порогами разных уровней, установить состав адсорбированного слоя, и является альтернативой специальным методам, которые основаны на применении синхротронного излучения переменной энергии – XES, XAS и т. п., и методам лазерной фемтохимии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-03-00049) и в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710078-1).

[1] Cholach A.R. In: *Advanced Surface Engineering Research*. London, United Kingdom: IntechOpen, 2018, pp. 147-167. DOI: [10.5772/intechopen.80002](https://doi.org/10.5772/intechopen.80002)

Сопряженные электронные переходы в объеме твердого тела

Чолач А.Р.¹, Брылякова А.А.¹, Асанов И.П.^{2,3}, Окотруб А.В.^{2,3}

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2. Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск
3. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Особые свойства материала, такие как сверхтвердость, сверхпроводимость, каталитическая активность и т.п., во многом определяются структурой его внешней электронной оболочки, поэтому электронные свойства твердого тела могут иметь определяющее значение для понимания природы его специальных свойств, что необходимо при создании новых композитов.

Проведены исследования высоко-ориентированного пиролитического графита, фторированного графита C_2F и образца $C_2FBr_{0.15}$, полученного путем интеркаляции Br_2 в C_2F , методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), и расчеты плотности состояний в элементарных ячейках C_{24} , $C_{24}F_{12}$ и $C_{24}F_{12}Br_2$. Показано, что потери энергии в РФЭС $C1s$ и $F1s$ спектрах обусловлены shake-up и shake-off переходами в валентной зоне соответствующей ячейки. Сопряженное электронное возбуждение (СЭВ) является фундаментальной закономерностью неупругого рассеяния электронов на поверхности и в объеме твердого тела, вне зависимости от источника возбуждения [1]. Протяженный спектр РФЭС, в сочетании с расчетами плотности состояний, позволяет получить новую информацию о структуре, наличии, порядке и характере связей между атомами в образце – из сопоставления теоретических и экспериментальных спектров СЭВ и отождествления образца с определенной элементарной ячейкой. Контроль СЭВ характеризует особенности валентной зоны, которая не претерпела прямого воздействия рентгеновского излучения, но абсорбировала лишь часть энергии фотоэлектрона, необходимую для резонансного перехода. Характерный набор пиков в РФЭС спектрах каждого элемента позволяет выбрать удобный интервал энергии для регистрации и интерпретации СЭВ при исследовании многокомпонентных материалов. Сходство или резкое различие спектров РФЭС разных атомов образца является свидетельством наличия или отсутствия химического связывания между атомами. Потери энергии отсчитываются от максимума пика в РФЭС спектре, при любой кажущейся энергии, поэтому контроль СЭВ не зависит от подзарядки, и применим к образцу любой проводимости. Регистрация водорода – как сателлита СЭВ в спектре РФЭС связанного с ним атома – не противоречит принципам действия метода РФЭС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №17-03-00049) и в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710078-1) на ресурсах Сибирский суперкомпьютерный центр ИВМиМГ СО РАН.

[1] Cholach A., Asanov I., Bryliakova A., Asanova T., Pinakov D., Okotrub A., Kim M.-G. // AIP Advances. – 2018. – Vol.8. – P.085319.

Дискриминация гипотез механизмов реакций кросс-сочетания на основании результатов исследования дифференциальной селективности

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

Исследования механизмов сложных каталитических реакций обычно представляют собой нетривиальную задачу, что обусловлено реализацией в реакционной системе множественных последовательно-параллельных процессов с образованием различных продуктов превращения катализатора за пределами основного каталитического цикла реакции, ответственного за образование целевого продукта. При этом известно, что одним из наиболее эффективных инструментов таких исследований, без применения которого любые гипотезы механизма не могут считаться проверенными, является изучение кинетических закономерностей реакции.

На наш взгляд, принципиально новые возможности для установления механизмов сложных реакций предоставляют исследования дифференциальной селективности каталитической реакции в условиях применения нескольких однотипных конкурирующих субстратов (т.е., т.н. «искусственной многомаршрутности»), проводимые путем анализа т.н. фазовых траекторий реакций. Анализ уравнений, описывающих закономерности дифференциальной селективности, соответствующих различным гипотезам сопряжения элементарных стадий механизмов каталитических циклов реакций кросс-сочетания, показал, что совместное исследование величин дифференциальных селективностей по различным наборам образующихся в ходе реакции продуктов, оцениваемых по фазовым траекториям, способно приводить к получению уникальных экспериментальных результатов для дискриминации рассматриваемых гипотез механизмов сложных реакций.

Нами было проведено комплексное кинетическое исследование в условиях применения различных пар конкурирующих субстратов в реакциях кросс-сочетания арилбромидов и арилхлоридов (Сузуки-Мияуры, Мицуроки-Хека, а также родственного процесса прямого С-Н арилирования индола) с одновременной оценкой величины дифференциальной селективности по продуктам, образующимся из таких субстратов, а также дифференциальной селективности по продуктам превращения каждого из конкурирующих субстратов. Экспериментальные данные о закономерностях изменения таких величин при варьировании различных параметров проведения процессов позволили получить уникальные данные о механизмах сопряжения отдельных элементарных стадий исследуемых процессов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-13-00051.

Оригинальные подходы к формированию структурного устройства нанесенных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов для процесса дегидрирования изобутана

Шутилов А.А.

ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

В настоящее время нанесенные $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, широко используются в промышленности в процессе получения изобутилена дегидрированием изобутана. Изобутилен используется для синтеза изопрена-основного компонента в производстве синтетического каучука, синтетических смол и других востребованных продуктов.

Характеристики нанесенных $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, главным образом, определяются их структурой. Природа исходного алюмооксидного носителя, концентрация и состояние хрома в активном компоненте, его распределение в структуре носителя определяют активное состояние катализатора и, следовательно, его каталитические свойства [1]. Однако, в процессе эксплуатации, из-за низкой термостабильности промышленных катализаторов происходит снижение величины поверхности и изменение их структуры. Непрерывно растущая потребность в изобутилене стимулирует разработку новых катализаторов с улучшенными свойствами с возможностью их эксплуатации в существующих реакторах с кипящим слоем катализатора. В связи с этим, увеличение термостабильности алюмохромового катализатора является актуальной задачей.

Целью данной работы является увеличение активности и термостабильности $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора для процесса дегидрирования изобутана в изобутилен. Для этого сначала были синтезированы новые носители оксида алюминия, модифицированные добавками оксида кремния, характеризующиеся более высокой термостабильностью по сравнению с чистым оксидом алюминия. На основе полученных носителей были синтезированы нанесенные $\text{K}_2\text{O}, \text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ катализаторы, которые были исследованы в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Сравнение каталитических свойств промышленного катализатора и катализатора, полученного в данной работе, показывает, что в одинаковых условиях проведения процесса, последний характеризуется более высокой активностью и селективностью по изобутилену, а также меньшим образованием кокса в процессе реакции. Полученные в работе носители и катализаторы были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов, позволивших установить влияние их микроструктуры на каталитические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН проект АААА-А17-117041710090-3.

1. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «НКНХ». Казань, 2012, 404 с.

Изучение формирования фазового состава и его влияния на каталитические свойства перспективного MoVSbNb оксидного катализатора в реакции окисления пропана в акриловую кислоту

Шутилов А.А.

ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

В последние годы предпринимаются значительные попытки по разработке новых катализаторов для получения пропилена и акриловой кислоты из пропана. Гетерогенное каталитическое окисление пропана в продукты селективного окисления является более перспективным по доступности сырья и цене по сравнению с пропиленом. Фирмой Mitsubishi Chemical разработаны многокомпонентные MoVTeNbO_x катализаторы для получения акриловой кислоты прямым окислением пропана. Основным недостатком данных катализаторов является наличие в их составе теллура, который при синтезе катализатора и в процессе реакции образует токсичные летучие соединения. Это приводит к дезактивации катализатора за счет потери части активного компонента, а также негативно отражается на состоянии окружающей среды. [1]. Известно, что MoVSbNbO_x катализаторы проявляют активность в данной реакции, но она значительно ниже по сравнению с MoVTeNbO_x катализаторами. [2]. В связи с этим, замена Te на Sb в данных катализаторах с одновременным увеличением их активности является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка высокоэффективных и стабильных MoVSbNbO_x катализаторов прямого окисления пропана в продукты парциального окисления.

В данной работе исследовано влияние химического состава и условий получения многокомпонентных MoVSbNbO_x катализаторов на формирование фазового состава и каталитические свойства. На основании проведенных исследований разработаны многокомпонентные MoVSbNbO_x катализаторы, характеризующиеся достаточно высокой активностью и селективностью по акриловой кислоте. Показано, что высокая каталитическая активность MoVSbNbO_x катализаторов обусловлена формированием двух основных фаз - орторомбической, M1 и гексагональной фазы M2 определенного химического состава. Определено оптимальное содержание ниобия, обеспечивающее наиболее высокую селективность по акриловой кислоте. Катализатор охарактеризован современными физико-химическими методами, установлена микроструктура и ее влияние на каталитические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН проект AAAA-A17-117041710090-3.

1. Pat. US5380933, C07C51/16. Ushikubo, T., Nakamura, H., Koyasu, Y., Wajiki, S., Mitsubishi Chem. Ind. [JP], 10.01.1995
2. B. Deniau, G. Bergeret, B. Jouguet, L. Dubois, J. M. M. Millet Top. Catal. 2008 V.50 p. 33–42

Получение висмута и его соединений нанодисперсного диапазона для техники и медицины

Юхин Ю.М.¹, Мищенко К.В.¹, Найдено Е.С.¹, Даминов А.С.²

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

2. ООО «Завод редких металлов», Новосибирск

Висмут и его соединения широко используются в технике и медицине. С целью получения порошков висмута наноразмерного диапазона исследованы структурно-морфологические характеристики мелкокристаллических порошков металлического висмута, полученных при термическом (150-250°C) разложении соединений висмута в высококипящем органическом растворителе (бензиловом спирте). Установлено, что эффективность восстановления висмута до металла возрастает в ряду: оксохлорид, оксонитрат, оксокарбонат, оксид, оксогаллат и дитартрат висмута. Показано, что при восстановлении оксонитрата висмута до металла на начальной стадии обработки имеет место расщепление оксонитрата вдоль структурных слоёв с образованием вдоль этих слоёв частиц металлического висмута сферической формы с размером 0,1-1 мкм.

В результате исследования процесса синтеза мелкокристаллических порошков металлического висмута, полученных при термическом разложении его формиатов различной морфологии в конденсированных средах установлено, что бензиловый спирт восстанавливает основной формиат висмута до металла при температуре (200±5)°C за счет образования восстановителя – бензальдегида. Установлено, что гидразин гидрат восстанавливает висмут из основного формиата только при температуре (105±5)°C и времени обработки 8 ч, а боргидрид натрия как при (25±2)°C так и повышенной (60±2)°C. Показано, что при восстановлении висмута из среднего формиата боргидридом натрия или в кипящем бензиловом спирте морфология исходных частиц сохраняется.

В настоящее время для медицины идет поиск растворимых соединений висмута, поскольку фармацевтическое действие препарата осуществляется обычно в растворе. Одним из наиболее эффективных противоязвенных препаратов для лечения *H. pylori* является коллоидный субцитрат висмута (висмут-калий-аммоний цитрат). Растворимость цитрата висмута $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в воде составляет 0,011 г/л, $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 6,9 г/л, $\text{NH}_4\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 12,0 г/л, а комплексной соли висмут-калий-аммоний цитрата – 400 г/л. Показано, что наряду с субцитратом висмута для медицины практический интерес может представлять висмута лактат состава $\text{BiC}_9\text{H}_{15}\text{O}_9$, полученный в результате взаимодействия оксида висмута с водными растворами молочной кислоты. Растворимость висмута лактата в воде составляет 40,0 г/л, а в водном растворе аммиака с концентрацией 0,5 и 9,0 моль/л соответственно 300 и 380 г/л.

Стендовые доклады

Закономерности термолиза наноразмерных металлсодержащих суспензий разной концентрации и анализ образующихся продуктов.

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

¹ИНХС РАН, Москва

²МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Наногетерогенный катализ с применением наноразмерного катализатора является одной из наиболее актуальных концепций в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Ранее было показано, что в условиях данного катализа возможно двухстадийное получение высших алифатических нитрилов C₅-C₁₆ из углеводородов нормального строения [1].

В настоящей работе методом капельного термолиза проведен синтез нанодисперсных алюмосодержащих суспензий с парафином П-2 в качестве дисперсионной среды и различной концентрации дисперсной фазы. Размер частиц дисперсной фазы в суспензии изучали методом динамического лазерного светорассеяния. Качественный состав образцов изучали методом ИК-Фурье-спектрометрии. Состав поверхностной области получили из данных РФЭС. Состав жидких и газообразных продуктов термического крекинга определяли методами ГХ и ГХ/МС.

Полученные дисперсные системы характеризовались мультимодальным распределением частиц с размером 3, 77 и 336 нм. На ИК-спектрах наблюдались полосы при 880 см⁻¹ и 790 см⁻¹ от связей Al-O и полосы 1344 и 1040 см⁻¹, относящиеся к недоразложившимся нитрат-ионам. По данным РФЭС основная часть кислорода представлена нитрат-ионами (532,4 эВ), карбоксилатными группами (534,7 эВ). Спектр азота показывал наличие нитрилов либо аминов (400-491 эВ), нитратов (407-409 эВ). В спектре образца до термолиза имелись нитросоединения (405,8 эВ).

После приготовления суспензий их подвергали термическому воздействию при температуре 350-400 °С в течение 6 ч. Введение металла практически не влияет на кинетику разложения парафина в этих условиях, однако с повышением его концентрации увеличивается количество нитрилов C₅-C₁₆ в жидком продукте вплоть до 24,5%. Кроме того, при концентрации металла 5% в продукте фиксируются кетоны, жирные кислоты и амиды, формирующие отдельную жидкую фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-30046).

ССЫЛКИ

1. Абрамова Д.С., Дементьев К.И., Ромазанова Д.А., Хаджиев С.Н., Синтез высших алифатических нитрилов путем термического крекинга n-алканов в присутствии нитратов, Сборник тезисов XXX Симпозиума «Современная химическая физика», 2018, с.143.

**Изменения в химической композиции липофусциновых гранул
ретинального пигментного эпителия при фотоокислении:
анализ в рамках В-CARS микроспектроскопии.**

*Айбуш А.В.¹, Гулин А.А.^{1,3}, Гостев Ф.Е.¹, Титов А.А.¹, Васин А.А.^{1,3}, Сакина Н.Л.²,
Донцов А.Е.², Надточенко В.А.¹, Островский М.А.²*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ИБХФ РАН, Москва
3. МГУ, Москва

Липофусцин - это внутрилизосомный продукт окисления клеточных липидов и остатков белков, включающий следы углеводов и металлов. Радикальных способов вывести липофусцин из организма или расщепить пока не существует. Ранее было показано, что липофусциновые гранулы (ЛГ) под действием облучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра способны сенсibilизировать образование активных форм кислорода и усиливать развитие окислительного стресса в клетках ретинального пигментного эпителия (РПЭ) глаза; в частности, это относится и к наиболее изученному флуорофору липофусциновых гранул - А2Е. Помимо этого, было показано, что в присутствии кислорода А2Е фотоокисляется с образованием различных окисленных продуктов, которые в отличие от неокисленных флуорофоров ЛГ растворимы в воде и могут диффундировать из ЛГ. Вместе с тем, химическая композиция ЛГ, а также молекулярные составляющие ЛГ, играющие решающую роль в фотоокислении (помимо А2Е) в настоящее время мало изучены.

В настоящей работе было проведено исследование изменения химической композиции экстракта ЛГ человека при воздействии света методом широкополосной фемтосекундной КАРС микроспектроскопии (В-CARS). Выбор подхода был продиктован такими факторами как: исследование в области свободной от люминесценции гранул; возможность получения сигнала из одной точки на несколько порядков быстрее чем в традиционных методиках рамановской спектроскопии, и, следовательно, эффективно копить статистику по тысячам ЛГ, что позволило детектировать изменения в усредненных колебательных спектрах образцов ЛГ до и после воздействия белого света.

Ранее в литературе было показано, что при фотоокислении жиров (разные классы жиров доминируют в составе ЛГ) отношение интенсивности полос колебаний С=С (~1650 1/см) и эфирной группы (~1740 1/см) практически не изменяются и они могут служить в качестве реперов для эволюции других колебательных полос. С другой стороны, известно, что полосы 1686 и 1720 1/см характеризуют С=О колебания альдегидов, а увеличение вклада этих полос по сравнению с 1660 1/см, служит мерой процессов окисления в системе. В работе было показано, что воздействие света на ЛГ привело к росту отношения полос 1686/1660 – на 40%, а для полос 1720/1660 – порядка 30%.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-33-00940 мол_а

Микроструктурирование кварцевых стекол лазерными импульсами: физико-химический анализ в рамках широкополосной фемтосекундной КАРС микроспектроскопии.

Айбуш А.В.¹, Шахов А.М.¹, Гостев Ф.Е.¹, Титов А.А.¹, Надточенко В.А.¹
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Взаимодействие между сверхкороткими лазерными импульсами и веществом и их использование для микро- и наноструктурирования материалов представляет большой научный интерес. Было продемонстрировано, что лазерное структурирование может быть применено для микромашининга прозрачных материалов с высоким разрешением для создания микроканальных устройств. Дальнейшая модификация данной технологии позволяет получать каналы сложной геометрии при использовании селективного травления. На основе этих технологий могут быть созданы сложные микрофлюидные сенсорные устройства, например, с интегрированными оптическими микрорезонаторами для измерений оптическими методами. Помимо этого, лазерное структурирование применяется для создания мембран электрохимических сенсоров. С другой стороны, в настоящее время все еще было недостаточно уделено внимания вопросам физико-химических основ структурирования, которые важны для понимания выработки протоколов селективного травления прозрачных материалов после лазерного воздействия. В данной работе проведено исследование изменения физико-химического состава кварцевых стекол (стекловидных изотропных форм кварца) после лазерной модификации методом широкополосной фемтосекундной КАРС микроспектроскопии.

Колебательные полосы кварцевых стекол (КС), ассоциированные с атомами кремния и кислорода, сосредоточены в диапазоне до ~ 1100 $1/\text{см}$. Более высокочастотные полосы в основном приписывают разнообразным примесям в стеклах. В области $850 - 1100$ $1/\text{см}$ выделяют зоны $850-900$ $1/\text{см}$, $950-1000$ $1/\text{см}$, $1050-1100$ $1/\text{см}$ которые связаны с валентными колебаниями структурных тетраэдров стекла и в которых, соответственно, увеличивается количество кислородных мостиков от 1 до 3 (полосы Q_{Si}^1 , Q_{Si}^2 , Q_{Si}^3). В КАРС микроспектроскопии, в виду не идеальной однородности стекол всегда существует небольшой разброс между точками по соотношению между зонами Q_{Si}^1 , Q_{Si}^2 , Q_{Si}^3 , не меняющихся драматически при переходе от точки к точке. Было показано, что после воздействия лазерного излучения (импульс 40 фс, с центральной длиной волны 800 нм, энергией 500 нДж) спектры в соответствующих точках претерпевают существенное изменение: вклад колебательных полос характеризующий низкое (Q_{Si}^1 , Q_{Si}^2) содержание кислородных мостиков становится существенно выше по сравнению с Q_{Si}^3 .

Работа поддержана грантом РФФИ 17-73-10430

Фотохимические превращения в Na⁺ родопсинах: спектрально-кинетические характеристики интермедиатов в фемтосекундной и пикосекундной шкале времен

Айбуш А.В.¹, Шелаев И.В.¹, Гостев Ф.Е, Богачев А.В.², Мамедов М.Д.²,
Надточенко В.А.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва,

2. НИИ ФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ г. Москва

Светозависимый перенос ионов Na⁺ из цитоплазмы во внешнюю среду в морских флавобактериях *Krokinobacter eikastus* был обнаружен несколько лет назад. Было показано, в т.ч. с помощью рентгеноструктурного анализа, что бактериородопсин и белок, ответственный за перенос Na⁺ (sodium ion pump rhodopsins, далее NaR) во многом проявляют структурное сходство. В данной работе найдены спектральные области фотоиндуцированного поглощения и выцветания NaR в широком диапазоне времен задержек между импульсами накачки и зондирования в субпикосекундной и пикосекундной шкале времен вплоть до 500 пс. Изучена область ультракоротких времен, меньших 100 фс, оценен вклад нелинейного когерентного сигнала на временах, сопоставимых с длительностью возбуждающего импульса (25 фс).

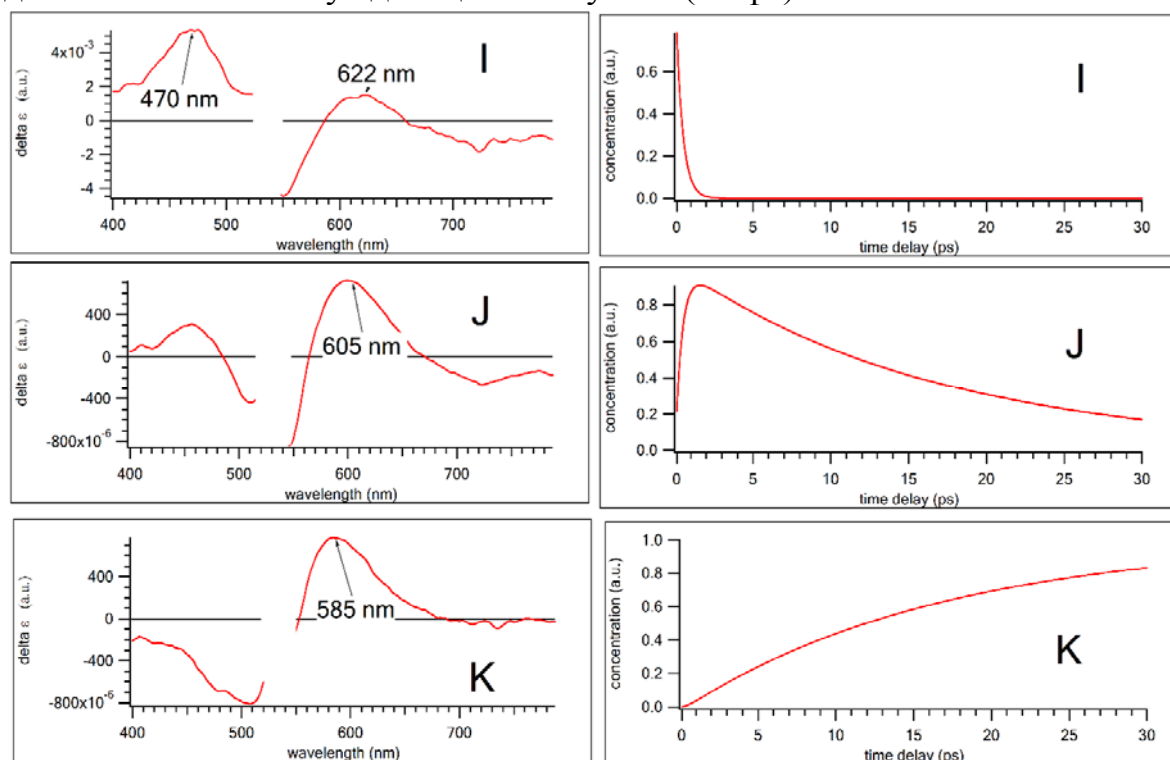


Рис. Спектры и кинетики интермедиатов I, J, K полученных из SVD разложения и последующего фитинга модели с двумя временными константами.

Проведен глобальный SVD анализ экспериментальных данных в широком диапазоне длин волн, который позволил определить минимальное количество интермедиатов для описания спектрально-кинетической эволюции NaR после возбуждающего импульса, найдены характерные спектры

интермедиатов и их кинетические константы. С помощью регуляризованного преобразования Лапласа найдено распределение кинетических констант для спектральной области, соответствующей стимулированному излучению в диапазоне от десятков фемтосекунд до десятков пикосекунд.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01243 А.

Водный раствор фуллерена C₆₀ эффективно подавляет герпесвирусные инфекции

Андреев С.М.^{1*}, Климова Р.Р.², Момотюк Е.Д.², Демидова Н.А.²,
Федорова Н.Е.², Симонов Р.А.², Чернорыж Я.Ю.², Юрлов К.С.², Турецкий Е.А.¹,
Шершакова Н.Н.¹, Хаитов М.Р.¹, Куц А.А.^{2**}, Гинцбург А.Л.²

¹ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России, г. Москва.

²ФГБУ «НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи», подразделение Институт вирусологии им. Д.И. Ивановского Минздрава России, г. Москва.

В России ежегодно регистрируются не менее 20 млн. новых случаев герпесвирусной инфекции, которые особенно опасны для лиц со сниженным иммунитетом, включая новорожденных, беременных женщин, ВИЧ-инфицированных лиц и пациентов с трансплантацией органов и тканей. Известные препараты против герпеса (ацикловир, ганцикловир и их аналоги), имеют ряд недостатков, из них наиболее существенные – токсичность и развивающаяся вирусная резистентность. Фуллерен C₆₀ известен как многообещающий терапевтический агент благодаря своим антиоксидантным, противовоспалительным и другим свойствам, а также отсутствию заметной токсичности. В этой работе мы описываем применение водного раствора фуллерена C₆₀ (ВРФ), производимого по масштабируемой диафильтрационной технологии, в качестве ингибитора герпетической инфекции, обусловленной вирусами простого герпеса типа 1 и 2 (HSV-1/2) и цитомегаловирусом человека (HCMV). Противовирусную активность ВРФ *in vitro* оценивали по снижению цитотоксического эффекта вирусов в отношении клеточных культур Vero и HF/ФЭЧ (фибробласты эмбриона человека), используя различные форматы введения ВРФ. Защитное терапевтическое действие ВРФ изучали с использованием мышей BALB/сi при накожной аппликации как вирусов, так и ВРФ. Результаты указывали на очень низкую токсичность ВРФ для обеих клеточных линий (IC₅₀ > 1 мг / мл), в тоже время препарат активно подавлял инфекцию этих клеток указанными вирусами, показывая также вируцидную активность. Эксперименты *in vivo* в большинстве тестов демонстрировали значительный терапевтический эффект ВРФ против кожной герпетической инфекции, заметно превышая активность ацикловира, наиболее известного препарата против HSV1/2.

Синтез флуоресцентных углеродных точек в высокоинтенсивном поле фемтосекундных лазерных импульсов.

А.А. Астафьев, А.М. Шахов, А.А.Васин, В.А. Надточенко
ИХФ РАН, Москва

Углеродные точки (УТ) представляют собой новый класс наноматериалов, обладающих яркой и перестраиваемой по длине волны флуоресценцией, высокой фотостабильностью и биосовместимостью с большим потенциалом применения в биоимеджинге, фотокатализе, в качестве биосенсоров и в оптических устройствах. В работе реализован новый метод синтеза флуоресцентных УТ из ароматических (бензол, толуол, ксилол, орто- и пара-фенилендиамин) и неароматических соединений (лимонная кислота, ацетонитрил) при облучении сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами. Лазерно-синтезированные УТ включали наноразмерное графитоподобное ядро и поверхностные функциональные группы. Было охарактеризовано влияние условий синтеза на размеры, химические и оптические свойства УТ. Показано, что флуоресцентные свойства лазерно-синтезированных точек определяются наличием и составом функциональных групп на поверхности углеродной наночастицы. Синтез в присутствии полиэтиленгликоля приводит к пассивации точек за счет формирования оболочки из олигомеров и к увеличению квантового выхода флуоресценции. Присутствие донора азота (этанолдиамина) при лазерном синтезе УТ ведет к увеличению количества функциональных групп и к появлению двухцветной (голубой и зеленой) флуоресценции за счет появления новых уровней энергии в азотосодержащих группах.

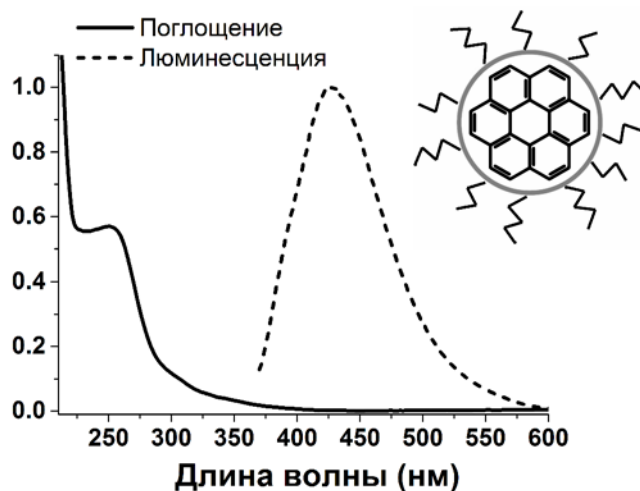


Рис.1 Характерные спектры поглощения и фотолюминесценции и схематическое изображение строения УТ (справа)

Результаты работы позволяют развить новые подходы к созданию и управлению оптическими свойствами флуоресцентных углеродных точек для применения их в устройствах фотоники и флуоресцентной микроскопии биообъектов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-01121

Влияние реагентов на региоселективность гидрокарбометоксилирования октена-1, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3$ – п-толуолсульфокислота

Баташев С.А., Севостьянова Н.Т.
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Гидрокарбометоксилирование октена-1 позволяет получать сложный эфир линейного строения – метилпеларгонат – потенциальный полупродукт для фармацевтической промышленности. При гомогенном катализе системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3$ – п-толуолсульфокислота реакция протекает в мягких условиях с преимущественным образованием метилпеларгоната и побочных продуктов – метиловых эфиров 2-метилоктановой и 2-этилгептановой кислот. Данная работа посвящена изучению влияния реагентов на региоселективность по наиболее ценному линейному продукту на всем протяжении реакции до глубоких конверсий.

Однофакторные эксперименты проводили в периодическом реакторе в среде толуола при 378 К. В ходе опытов отбирались пробы реакционной массы, которые анализировались методом ГЖХ. Методики экспериментов и анализа приведены в работе [1]. Для расчетов и построения графиков использовались программы MS Excel и Sigma Plot. Селективность реакции определяли как отношение скорости образования метилпеларгоната к суммарной скорости гидрокарбометоксилирования.

Было установлено, что селективность реакции практически постоянна в интервале концентраций октена-1 0,03-0,10 М и составляет $0,825 \pm 0,017$. В то же время с увеличением концентрации CH_3OH от 0,03 до 0,60 М при постоянной концентрации октена-1, равной 0,10 М, селективность проходила через минимум. При этом наибольшее значение (0,790) селективность принимала при $C_0(\text{CH}_3\text{OH})=0,03$ М. При повышении P_{CO} от 1,0 до 5,0 МПа региоселективность нелинейно снижалась от 0,776 до 0,689.

Впервые получены уравнения региоселективности как функции концентрации метанола и давления CO , работающие на всем протяжении реакции до глубоких конверсий, достигающих 92,5 %.

Объяснение установленным закономерностям может быть дано в рамках представлений о кислотнокаталитической изомеризации октена-1 в октен-2, гидридном многомаршрутном механизме образования сложных эфиров, электронных и стерических эффектах в каталитических комплексах палладия, содержащих лиганды PPh_3 и CO .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области, договор ДС/130 от 29.10.2018.

Литература

1. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 25-33.

Особенности накопления радиационных повреждений ДНК клеточной культуры человека

Бердинский В.Л.¹, Ройба Е.Н.²

1. ОГУ, Оренбург

2. Колумбийский университет, Нью Йорк

Экспериментальные исследования кинетики накопления радиационных повреждений ДНК клеточной культуры фибробластов человека позволили определить зависимость количества дефектов N от дозы облучения D [1]. Как правило, эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется кривой второго или третьего порядка $N(D) = \alpha + \beta D + \gamma D^2 + \delta D^3$. Однако такая аппроксимация не объясняет физико-химическую и биологическую природу и значения коэффициентов этого полинома.

Предложена кинетическая модель накопления радиационных повреждений ДНК, в которой дополнительно учтено восстанавливающее действие репараз, уменьшающих количество дефектов N , и радиационные повреждения репараз. Модель позволяет объяснить экспериментальные зависимости $N(D)$ и определять вероятности элементарных радиационно-биологических процессов. Литература.

1. E. Royba, T. Miyamoto, S.N. Akutsu, K. Yisoba, H. Tauchi, S. Tashiro, T. Yamamoto, S. Matsuura. Evaluation of ATM heterozygous mutations underlying individual differences in radiosensitivity using genome editing in human cultured cells. Nature. Scientific Report | 7;5996 | DOI:10.1038/s41598-017-06393-8

Специфика деформационного поведения термопластичного вулканизата на основе полипропилена и тройного этилен-пропилен-диенового сополимера.

Бессонова Н.П., Крашенинников С.И., Бакиров А.В.
АО НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Доминирующей тенденцией развития производства полимерных материалов является разработка новых материалов на базе уже созданных, при этом, все шире используются смеси полимеров. Смесевые термопластичные эластомеры (ТПЭ), получаемые методом динамической вулканизации, при котором вулканизация эластомера происходит во время его смешения с термопластичным полимером, представляют постоянный интерес для исследователей и практиков [1]. Такие системы в области рабочих температур ведут себя подобно вулканизированным резинам, но способны к многократной термической переработке. ТПЭ на основе изотактического полипропилена (ПП) и этилен-пропилен-диенового сополимера (ЭПДМ) обладает большими обратимыми деформациями, высокой прочностью и может перерабатываться как пластик.

С помощью структурно-термодинамического подхода, основанного на сочетании структурных и теплофизических (ДСК и деформационная калориметрия) методов исследования, в работе изучен механизм деформации такого ТПЭ, содержащего 20 и 29 вес. % ПП. Показано, что в исследуемых образцах кристаллизуются оба компонента. Методом деформационной калориметрии [2] определены энтропийные и энергетические эффекты деформации. Установлено, что деформационное поведение ТПЭ аналогично поведению типичных термоэластопластов. На основании статистической теории высокоэластичности по полученным данным оценены внутримолекулярные (конформационные) и межмолекулярные (связанные с изменением объема) составляющие изменений внутренней энергии. На основании оценки величин линейных коэффициентов расширения (β), рассчитанных из значений тепловых эффектов начальной упругой деформации установлена непрерывность ПП-фазы, соответствующая взаимопроникающей сетчатой структуре исследуемых ТПЭ. При растяжении образцов с 29 вес. % ПП, отожженных при 70° С, обнаружено обратимое индуцирование кристаллизации ЭПДМ. Из относительных энергетических изменений рассчитаны деформационные зависимости степени кристалличности, совпадающие с данными РСА.

1. Min Shi, Daohai Zhang, Jianhua Zhu, Yubi Ji, J. Thermoplast. Comp. Mater., 2018, V.31, №3.
2. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров, М. Химия, 1982, с.280.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00722)

Стабильность суспензий нанокристаллов α -хитина, полученных методом ТЕМПО-окисления

О.И. Богданова^{1,2}, А.П. Истомина^{1,3}, Д.Р. Стрельцов^{1,2}, С.Н. Чвалун^{1,2,3}

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

³ РТУ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

В последнее время внимание исследователей привлекают высокодисперсные наполнители с высоким характеристическим отношением, такие как слоистые алюмосиликаты, углеродные нанотрубки и структурные полисахариды. Их используют для улучшения механических свойств синтетических полимерных материалов. При работе с водными суспензиями биоразлагаемых наполнителей важно контролировать их стабильность, так как бактериальная и/или грибковая контаминация может влиять на их химическую структуру и дисперсное состояние частиц. Данная работа посвящена исследованию влияния условий хранения на стабильность водных суспензий нанокристаллов α -хитина.

Была изучена стабильность водных суспензий нанокристаллов α -хитина при различных условиях хранения. Суспензии были получены методом ТЕМПО-окисления, при котором за счет модификации поверхностных С6 гидроксильных групп частиц образуются отрицательно заряженные карбоксильные группы, стабилизирующие суспензии хитина в щелочной водной среде.

Для исследования изменений, происходящих с нанокристаллами α -хитина, были приготовлены две серии образцов суспензий: содержащая азид натрия в качестве биоцида и контрольная без него. Изменения в суспензии, хранившихся при двух температурах (комнатной и +4°C) в течение 16 недель, контролировали методами ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и динамического светорассеяния.

Было показано, что при хранении размеры индивидуальных нанокристаллов не изменяются. При этом на кривых динамического светорассеяния появляется дополнительный пик с малым гидродинамическим радиусом, который, по-видимому, связан с цепочками полиуроновых кислот, растворенных с поверхности нанокристаллов. В ходе эксперимента выявлено, что добавление азидата натрия в количестве, достаточном для предотвращения развития в образце микроорганизмов, снижает стабильность суспензии.

Работа выполнена при финансовой поддержке МК-3627.2019.3

Измерение ионного состава пламени метана методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии

Князьков Д. А., Большова Т. А., Палецкий А.А., Шмаков А.Г.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Заряженные частицы в пламени в течение многих лет были предметом активных исследований. Оживленный интерес к ионам, образующимся при горении, также вызван в последние годы из-за возможности использовать их наличие в пламени для диагностических целей. Измерение ионного состава пламени может дать полезную информацию о процессе горения. Для изучения ионной химии в системах с горением широко использовались ламинарные предварительно перемешанные пламена. Основным методом, позволяющим исследовать состав и распределение ионов в таких пламенах, является молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МПМС).

В настоящей работе этот метод применен для исследования распределения положительных ионов в предварительно перемешанном пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированном на плоской горелке. В качестве пробоотборника использовался конус, выполненный из никеля, с отверстием ~ 50 мкм на торце. Формирующийся молекулярный пучок, содержащий естественно возникающие в пламени ионы, пройдя через 2 скиммера, ограничивающие три ступени откачки, направлялся в область экстракции ионов. Ионы затем с помощью ионной оптики направлялись в квадрупольный фильтр Hiden, пройдя который, детектировались вторичным электронным умножителем. Измеренный масс-спектр содержал такие интенсивные пики масс, как 19 (H_3O^+), 37 ($(\text{H}_3\text{O})^+\text{H}_2\text{O}$), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), 55 ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$), а также многие другие, более низкие по интенсивности. Полученные профили интенсивности пиков масс, соответствующих различным положительным ионам в пламени можно использовать для расчета концентраций ряда нейтральных промежуточных компонентов пламени.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (по проекту № 19-03-00589).

Сокращенная кинетическая модель ингибирования горения метилметакрилата триметилфосфатом

Большова Т.А.¹, Князьков Д.А.^{1,2}, Чернов А.А.^{1,3}, Коробейничев О.П.¹,
Шмаков А.Г.^{1,2}, Альянова Н.В.²

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

Проблема снижения горючести полимеров и разработка на их основе негорючих материалов является актуальной научной задачей. Основным методом снижения горючести полимерных материалов является введение в их состав специальных добавок (антипиренов), среди которых важное место занимают фосфорорганические соединения. Экспериментально было показано, что метилметакрилат (ММА) является главным промежуточным продуктом разложения полиметилметакрилата (ПММА). Для анализа высокотемпературного газофазного окисления ПММА и прогнозирования его поведения при пожаре с меньшими вычислительными усилиями, необходима компактная химико-кинетическая модель окисления ММА.

В настоящей работе предложен кинетический механизм горения ММА с добавками триметилфосфата (ТМФ) при атмосферном давлении. Этот механизм получен путем сокращения детального кинетического механизма высокотемпературного окисления ММА [1], который содержит 88 соединений и 1084 реакции. Процедура редуцирования механизма проводилась с использованием программного обеспечения Mech. Workb. (Kintech Lab) [2]. Полученная сокращенная модель горения ММА с добавкой ТМФ содержит 77 соединений и 291 реакцию (из них 9 фосфорсодержащих соединений и 22 реакции с их участием).

Валидация кинетической модели проведена на экспериментальных данных по структуре и скорости распространения пламеней ММА с добавкой ТМФ. Профили концентрации стабильных и промежуточных компонентов перемешанного пламени ММА/O₂/Ar ($\phi=1$), стабилизированного на плоской горелке, без добавки [1] и с добавкой ТМФ 500 ppm получены методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией. Ламинарная скорость горения смесей ММА/воздух при различных соотношениях горючее/окислитель с добавкой ТМФ в количестве 0.05-0.5 об.% измерена с использованием метода PIV. Предложенная компактная кинетическая модель способна удовлетворительно прогнозировать как состав промежуточных и конечных продуктов горения, в том числе фосфорсодержащих, так и скорость горения ММА без добавки и с добавкой ТМФ.

[1] Dakshnamurthy, S., Knyazkov, D. A., Dmitriev, A. M., et al. *Comb. Sci. and Tec.*, 2018, <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1535492>

[2] Mechanism Workbench software (Kintech Lab)
<http://www.kintechlab.com/products/mechanism-workbench/>

Энергетические и структурные аспекты правила пяти порядков Полинга

Бреславская Н.Н.¹, Рябинина А.С.^{1,2}, Михайлова Т.Ю.¹, Долин С.П.¹

¹ИОНХ РАН, Москва

²РУДН, Москва

С использованием результатов квантово-химических расчетов различными методами (MP4SDQ, DFT (B3LYP/6-311++G**)) изучены изменения электронного и геометрического строения в изоэлектронных рядах традиционных неорганических кислот непереходных элементов II (B–C) и III (Si–Cl) периодов. Отмечено, что найденные структурные изменения качественно правильно описываются в рамках вибронной модели гетеросистем [1,2]. Обсуждены основные причины экзотермического характера реакций последовательного отрыва протонов в каждом случае для сильных кислот и эндотермический характер для слабых кислот [3]. Отмечено, что этот вывод сохраняется, независимо от использованного варианта расчета (метод/базис), и при модельном учете влияния сольватационных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-03-00443.

Литература

1. A.A.Levin, P.N.D'yachkov. Heteroligand molecular systems. Bonding, shapes and isomer stabilities. Taylor&Francis Inc., 2002.
2. А.Н.Лазарев, Б.Ф.Щеголев, М.Б.Смирнов, С.П.Долин. Квантовая химия молекулярных систем и кристаллохимия силикатов. Ленинград: Наука, 1988.
3. L.Pauling. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. Cornell university press, 1960.

Эффекты атомарной адсорбции на поверхности германена

Бутин А.В., Лебедев Н.Г.

ВолГУ, Волгоград

В 2014 году был синтезирован еще один родственный графену материал – германен, который имеет две атомные подрешетки, смещенные друг относительно друга [1]. Малая запрещенная щель германена поддается управлению электрическим полем, адсорбцией различных атомов, деформацией и взаимодействием с подложкой.

Цель настоящей работы является изучение электронно-энергетической структуры германенов с адсорбированными на их поверхности одновалентными атомами. Для достижения цели решались следующие задачи: построение геометрической модели двумерного германена с адсорбированными атомами; квантово-химический расчет электронного строения выбранных моделей в рамках методов теории функционала плотности; выявление закономерностей процессов адсорбции атомов и их самоорганизации на поверхности германена.

Для расчета электронного строения германена как идеального, так и с примесями, использовались методы теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP.

В качестве модели германена рассмотрен фрагмент двумерной гексагональной поверхности с двумя атомами Ge в элементарной ячейке (ЭЯ). Размер кластера составляет 3х3 ЭЯ. Адсорбированные атомы (адатомы) помещались в центр фрагмента германена, чтобы уменьшить влияние граничных условий.

Структура	$R_{\text{ад}}$, Э	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НВМО}}$, эВ	$E_{\text{ад}}$, эВ	q
Ge3.3+H	1.41	β : -0.08 α : -0.05	β : -0.006 α : 0.0002	-0,14	q(Ge): 0.11 q(H): -0.08
Ge3.3+F	1.76	β : -0.08 α : -0.06	β : -0.02 α : -0.01	0,15	q(Ge): 0.37 q(F): -0.2

Как следует из таблицы, энергия адсорбции $E_{\text{ад}}$ сильно зависит от типа атома, который присоединяется на германеновую поверхность. Так, чем выше сродство к электрону, например, у фтора, тем энергетически менее выгодна адсорбция. Энергии граничных молекулярных орбиталей слабо зависят от типа атомов. Малликовские заряды q на адатомах увеличиваются с ростом сродства. Длины адсорбционных связей $R_{\text{ад}}$, как и следовало ожидать, растут с увеличением ковалентного радиуса адатома.

1. M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans // Applied Physics Letters 96, 082111 (2010).

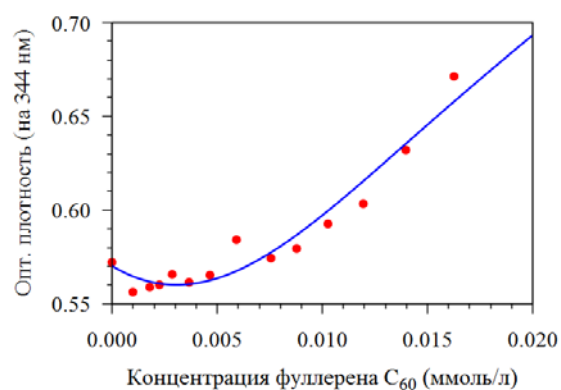
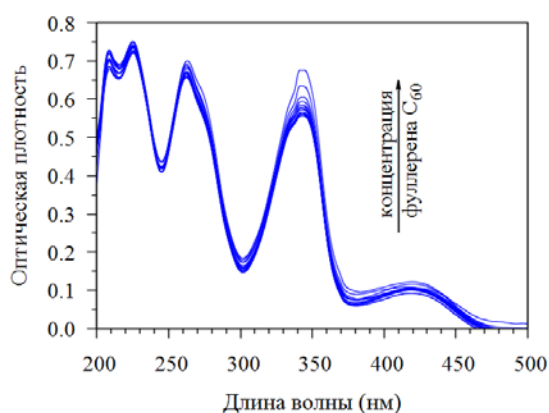
Агрегация фуллерена C_{60} в водном растворе, индуцированная алкалоидом берберинном

Бучельников А.С., Сало В.А., Воронин Д.П., Рыбакова К.А.

Севастопольский государственный университет, г. Севастополь

Водный коллоидный раствор фуллерена C_{60} обладает высоким потенциалом использования его в качестве системы доставки биологически активных соединений (БАС) к клеткам организма. Существенную роль в такой системе играет так называемая БАС-индуцированная самосборка кластера фуллеренов C_{60} , когда молекулы БАС, находящиеся вместе с молекулами фуллерена C_{60} в водном растворе, интенсифицируют агрегацию последних. Количественно БАС-индуцированная агрегация характеризуется константами K_{h1} (связывание БАС внутрь кластера) и K_{h2} (связывание БАС с поверхностью кластера) [1]. Настоящая работа посвящена исследованию агрегации фуллеренов C_{60} , индуцированной биологически активным алкалоидом берберинном.

С этой целью был проведен спектрофотометрический эксперимент титрованием: при постоянной концентрации алкалоида изменялась концентрация фуллерена C_{60} и в каждой точке записывался спектр (см. левый рисунок). На длине волны максимума поглощения берберина (344 нм) была снята концентрационная зависимость оптической плотности, изображенная точками на правом рисунке.



С помощью статистико-термодинамической модели из работы [1] была проведена аппроксимация данной зависимости (сплошная кривая на правом рисунке), в результате чего была количественно оценена берберин-индуцированная агрегация фуллерена C_{60} ($K_{h1} = 28300$ л/моль; $K_{h2} = 4250$ л/моль). Соотношение значений констант в целом соответствует соотношениям, полученным ранее для других ароматических БАС [1].

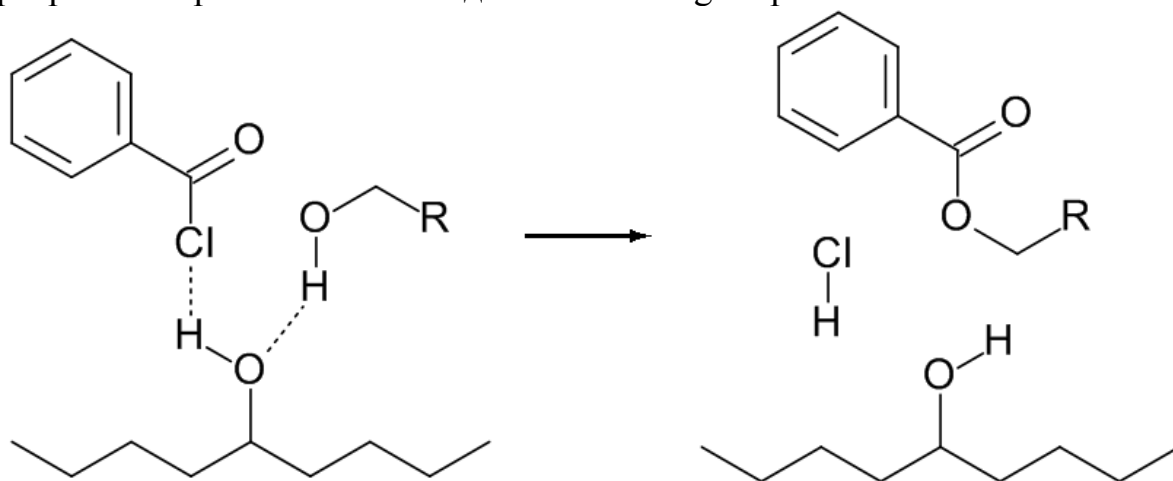
Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-5889.2018.3.

[1] A. Mosunov et al., *Chem. Phys. Lett.* 721 (2019) 22.

Особенности реакции взаимодействия хлорангидрида бензойной кислоты со спиртами на поверхности силохрома CX-1

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.
Самарский университет, г. Самара

Целью настоящей работы является нахождение путей, при которых образуются менее энергозатратные промежуточные соединения, образование и стабилизация которых осуществляется посредством водородных связей. Основная задача исследования реакционной системы «хлорангидрид бензойной кислоты – спирт» состояла в доказательстве селективности процесса на поверхности твёрдых адсорбентов разной природы при одинаковых условиях эксперимента. Исследование реакции проводили в среде *n*-гептана при температуре 60 °С. Было установлено, что на графитированной термической саже и в её отсутствии в смеси оставались только реагенты: хлорангидрид бензойной кислоты и спирты (этанол, пропанол, *n*-бутаол). На неплюской поверхности силохрома CX-1, покрытой по-разному ориентированными гидроксильными группами, реакция прошла с образованием этил-, пропил- и *n*-бутилбензоатов. За ходом реакции контроль осуществлялся газохроматографическим методом на хроматографе «Модель 3700» с пламенно-ионизационным детектором. На основе реакционной способности образующихся в системе устойчивых промежуточных соединений были сделаны выводы, что формирование водородных связей кооперативного характера привело к снижению реакционного барьера как и в системе с тримолекулярными комплексами [1]. Предложена энергетическая схема реакции в целом. Знания о структурно-энергетических характеристиках молекул получены с помощью квантово-химических расчётов. Реакционные барьеры были рассчитаны методом B3LYP/aug-cc-pVDZ.



[1] Варфоломеева В.В. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. № 5. С. 710-716.

Синтез высокопористых металл-углеродных нанокомпозитов на основе биметаллических наночастиц Co-Ru

*Ефимов М.Н.¹, Васильев А.А.^{1,2}, Миронова Е.Ю.¹, Муратов Д.Г.^{1,2},
Жилыева Н.А.¹, Дзидзигури Э.Л.², Ярославцев А.Б.¹, Карпачева Г.П.¹*

1. ИНХС РАН, Москва

2. НИТУ «МИСиС», Москва

Предложены новые подходы к формированию металл-углеродных нанокомпозитов, представляющих собой наночастицы металлов иммобилизованные в пористой карбонизованной матрице ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. Исследованы особенности фазообразования металлических наночастиц и углеродной структуры при одновременном формировании углеродной матрицы и биметаллических наночастиц Co-Ru и при пост-активации металл-углеродных нанокомпозитов. Показано, что несмотря на то, что стадия пост-активации не приводит к колоссальному увеличению площади поверхности углеродного носителя, тем не менее она вносит свой вклад в преобразование углеродного носителя и изменяет фазовый состав металлических наночастиц. На примере реакции парового риформинга этанола показана каталитическая активность металл-углеродных нанокомпозитов с биметаллическими наночастицами Co-Ru. На образце ИК-ПАН/Co-Ru выход водорода составил 4,5 моль H₂/моль спирта. Пост-активация данного образца привела к увеличению выхода водорода до 5,21 моль H₂/моль спирта. Метод совместного формирования биметаллических наночастиц, углеродного носителя и его активации обеспечил увеличение удельной площади поверхности до 1765 м²/г. Полученный в этих условиях нанокомпозит показал выход водорода 5,88 моль H₂/моль спирта. Конверсия на всех образцах нанокомпозитов составила 99-100% при 550 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-03-00260)

Исследование анизотропной безызлучательной релаксации возбужденных состояний молекул NADH методом поляризационной спектроскопии с высоким временным разрешением

*Горбунова И. А., Сасин М.Е., Жихорева А.А., Бельтюкова Д.М.,
Семенова И.В., Васютинский О.С.*

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Разработан новый метод исследования процессов анизотропной релаксации и переноса энергии в многоатомных молекулах, основанный на поляризационной pump-probe спектроскопии электронно-колебательных переходов с суб-пикосекундным временным разрешением. В качестве предмета исследования были использованы молекулы биологического кофермента NADH, играющего важную роль в регуляции метаболизма в клетках живых организмов [1]. В последнее время были сделаны важные шаги в понимании механизмов релаксации возбужденных состояний NADH в растворах и клетках [2], однако роль различных факторов микроокружения в этих механизмах пока изучена явно недостаточно.

В основе проведенных исследований лежит метод pump-probe с модуляцией направления поляризации возбуждающего лазерного пучка. Водный раствор NADH возбуждался излучением импульсного Ti:Sapphire лазера на длине волны 360 нм с длительностью импульса 100 фс и частотой повторения 80 МГц. Модуляция поляризации лазерного пучка осуществлялось на частоте 50 кГц при помощи фотоупругого модулятора. Зондирующий пучок на длине волны 720 нм пропусклся через поглощающую кювету навстречу возбуждающему пучку и был поляризован под углом 45° к вертикальной оси. Изменения выстраивания осей возбужденных молекул, возникающего при модуляции направления поляризации возбуждающего лазерного пучка, приводили к модуляции средней интенсивности зондирующего пучка на частоте 50 кГц, которая детектировалась, как функция от времени задержки между зондирующим и возбуждающим импульсами пучком, предоставляя информацию о временах анизотропной релаксации в возбужденных состояниях молекул.

Преимущество разработанного метода заключается в возможности экспериментального исследования анизотропной безызлучательной релаксации в возбужденных состояниях молекул со суб-пикосекундным временным разрешением. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования процессов переноса энергии в молекулах NADH в растворах и живых клетках.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-03-00038.

[1] Schaefer P. et al // Cytometry A. 2019. Vol. 95. Pp. 34-46

[2] Hull R.V. et al // Biophys. Chem. 2001. Vol. 90. P. 9

Диэлектрические и газочувствительные свойства нанокомпозитов ППК-Ag

*Вдовиченко А.Ю.^{1,3}, Овешников Л.Н.^{1,2}, Сахарутов Д.А.¹, Завьялов С.А.¹,
Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. НИЦ “Курчатовский Институт”, Москва
2. ФИАН, Москва
3. ИСПМ РАН, Москва

Тонкоплёночные гибридные полимерные нанокомпозиты проявляют множество уникальных свойств [1], среди которых – газочувствительные. Они обусловлены множеством факторов, в том числе туннельными и поляризационными эффектами между наночастицами, а также на границе полимер-частица, особенно когда концентрация наполнителя близка к порогу перколяции.

В данной работе исследовались композитные пленки поли-пара-ксилилена (ППК) с наночастицами Ag, полученные методом газофазной полимеризации на поверхности. Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические свойства нанокомпозитов с различным содержанием серебра и их эволюция после отжига, а также влияние на них влажности атмосферы. Полученные импедансные спектры были аппроксимированы уравнением Гавриэляка-Негами и предложена модель, описывающая электрофизический отклик на адсорбцию паров воды. Показана возможность создания газочувствительных сенсоров ёмкостного типа на основе поли-п-ксилилена и серебра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-33-00911, 18-33-20240 и 18-03-00582). Исследования проведены на оборудовании РЦ «Электрофизика» НИЦ «Курчатовский институт».

Возможность биodeградации синтетических полимеров личинками *Galleria mellonella*.

Веденкин А.С., Усачев С.В., Михалева М.Г., Коверзанова Е.В., Стовбун С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В настоящий момент загрязнение Земли пластиком является серьёзной проблемой. Производство пластика увеличивается во всем мире с высокой скоростью. Одновременно с этим возрастает необходимость в утилизации образующихся отходов. Поскольку основная масса полимеров представляет собой продукты искусственного происхождения, то в природных условиях процесс деструкции может продолжаться десятилетиями. В результате происходит их накопление на свалках или в естественной среде. На данный момент единственным способом переработки является деструктивная термическая обработка, такая как сжигание или пиролиз. Одним из альтернативных и перспективных направлений в переработке пластика, является поиск живых организмов, обладающих способностью к биodeградации синтетических полимеров. По литературным данным кандидатом на роль организма, способного перерабатывать полиэтилен, является личинка большой восковой огневки (*Galleria Mellonella*). Стадия развития личинки проходит в пчелиных сотах, в состав которых входят линейные углеводороды. В процессе развития личинки движутся внутри сот, тем самым разрушая их. Это обстоятельство дало возможность предполагать, что личинки способны перерабатывать воск. В одной из работ в качестве перерабатываемого субстрата была использована пленка из полиэтилена. С помощью метода ИК-спектроскопии авторы обнаружили на поверхности полиэтилена этиленгликоли, из чего сделали вывод, что личинки *Galleria Mellonella* способны перерабатывать этот полимер. Нас заинтересовало это обстоятельство, особенно с той точки зрения, что линейные углеводороды устойчивы ко многим химическим воздействиям и обладают низкой химической активностью. При этом основной путь модифицирования их скелета основан на гомолитическом разрыве связи С-Н с образованием реакционных центров, способных к образованию новых связей с другими молекулами.

Основываясь на литературных данных, мы предположили, что первым этапом в переработке углеводородной цепи должно быть ферментативное воздействие, изменяющее атомарный состав молекулы. Предположительно, это могли быть соединения, содержащие кислородные группы. Предполагалось, что эти соединения удастся зафиксировать с помощью метода масс-спектрометрии. Для эксперимента были отобраны личинки в стадии развития 10-14 дней. В качестве субстратов использовались следующие смеси – фракция парафина (C20÷C33) и забрус (C20, C22, C24, C26 и C28). Личинки выдержаны на этих субстратах в течение трех суток при температуре 25-27 °С. Продукты жизнедеятельности экстрагировались смесью гексан/хлористый метилен (1:1) и исследовались с помощью ГХ-МС. Было выявлено, что в

случае с парафиновыми субстратами времени хроматографирования, количество и соотношение сигналов оставались неизменны. Соединений, относящихся к продуктам окисления углеводов, зафиксировано не было. В экспериментах с использованием природного сырья (забрус) также не наблюдалось появления новых соединений.

В параллельном эксперименте было исследовано воздействие личинок на пленку из полиэтилена. Было отмечено, что воздействие личинок на полимер основано, в основном, на его механической деструкции. Эти фрагменты были исследованы при помощи СЭМ. Внешний вид поверхности исследованных образцов позволил предположить наличие определенного химического воздействия, заключающегося в изменении структуры поверхности пленки.

На основе использования искусственного субстрата (парафин) было показано, что насыщенные углеводороды не подвергаются воздействию ферментов, содержащихся в кишечном тракте личинок *Galleria mellonella*. В тоже время, данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, дают основания полагать, что личинки *Galleria mellonella* способны к химическому, а не только к физико-механическому разрушению синтетических полимеров, что указывает на перспективность дальнейших исследований.

Исследования сорбционной способности терморасширенного графита на основе соединений соинтеркалирования графита

Войташ А.А.¹, Берестнева Ю.В.², Ракша Е.В.¹, Ересько А.Б.¹

1. ГУ ИНФОУ, Донецк

2. ФНЦ агроэкологии РАН, Волгоград

В работе проанализирована сорбционная способность терморасширенного графита (ТРГ) относительно органических растворителей с применением метода ЯМР ^1H спектроскопии.

ТРГ был получен в результате термической обработки нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. Ранее было определено [1], что использование этих соинтеркалантов позволяет получить ТРГ с наибольшей удельной поверхностью и пористостью. Спектроскопические ЯМР ^1H исследования выполнены на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц – ^1H). В качестве внешнего стандарта использован ацетон- d_6 . Исследования проводили при температуре 25 °С.

Концентрации растворов до и после процесса адсорбции органических загрязнителей определяли по величине изменения химического сдвига протонов соответствующего органического вещества в растворе ($\Delta\delta$, м.д):

$$\Delta\delta = \delta_0 - \delta_i, \quad (1)$$

где δ_0 – величина химического сдвига протонов чистого вещества, м.д;

δ_i – величина химического сдвига протонов вещества в растворе, м.д.

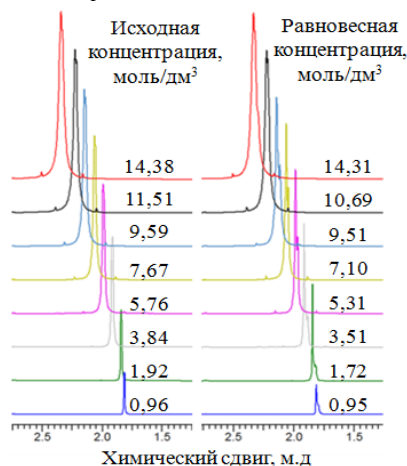


Рис. 1 – Фрагменты ЯМР ^1H -спектров водных растворов ацетонитрила до и после адсорбции

При уменьшении концентрации ацетонитрила в водном растворе наблюдается сдвиг сигнала протонов CH_3 - группы в область сильного поля (рис. 1).

Сорбционную способность ТРГ по отношению к органическим веществам характеризовали с помощью изотерм адсорбции. Сорбционная емкость ТРГ уменьшается в ряду ацетон – ацетонитрил – 1,4-диоксан и составляет соответственно 56 г/г сорбента, 44 г/г сорбента, 26 г/г сорбента.

Таким образом, в работе показана возможность оценки сорбционных свойств терморасширенного графита с помощью метода ЯМР ^1H спектроскопии.

1. A.A. Voitash, V.YU. Vishnevsky, YU.V. Berestneva, E.V. Raksha. Smart Nanocomposite's letters: Volume 1. 2019.

Рост «благородных» нанопроволок висмута

Волков В.Т.¹, Касумов А.Ю.^{1,2}, Касумов Ю.А.¹, Ходос И.И.¹

1. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

2. Universite Paris-Sud ,Orsay, France

Благодаря своим электронным свойствам висмут является идеальным материалом для исследования низкоразмерных явлений. Экспериментально было обнаружено, что с уменьшением поперечного размера нанопроволок до ~ 50 нм висмут переходит из полуметалла в полупроводник. Большой интерес представляет изготовление транзистора на таких нанопроволоках. Это позволит изучать транспортные свойства висмута, изменяя концентрацию носителей в нем. Для подобных исследований нужны монокристаллические нанопроволоки как можно меньшего диаметра с большим аспектным отношением.

В представленной работе для получения нанопроволок висмута использовали последовательное осаждение ванадия (как подслоя) и висмута на подложки из кремния и окисленного кремния. Практически весь массив нанопроволок вырастает на боковых поверхностях подложек (рис.1). В данном массиве были и нанопроволоки диаметром менее 50 нм. На большей части нанопроволок Вi окисный слой отсутствовал (назовем их «благородными»). Трудности измерения транспортных свойств в нанопроволоках Вi обусловлены сложностью изготовления омических контактов из-за присутствия естественного слоя окисла висмута на внешней поверхности образца, поэтому наличие «благородных» нанопроволок является определенным преимуществом при изготовлении структур для измерения транспортных свойств Вi.

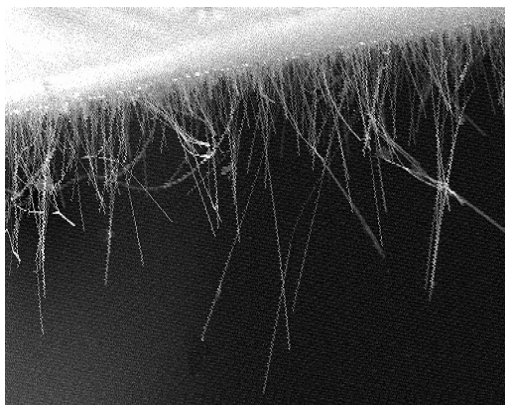


Рис.1. Рост нанопроволок Вi на боковой поверхности подложек

Рост скорости термической деструкции поликарбонатных пленок в присутствии наночастиц золота и никеля

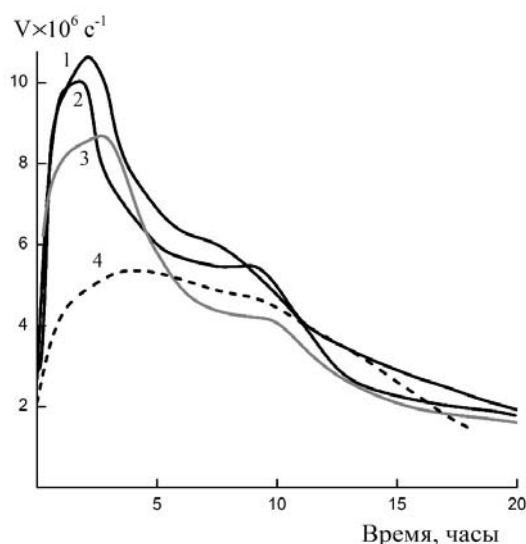
¹Волкова Н.Н., ^{1,2}Карабулин А.В., ^{1,3}Матюшенко В.И., ¹Спирин М.Г.

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка

²НИЯУ МИФИ, г. Москва

³ФИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, г. Черноголовка

Исследована кинетика термической деструкции поликарбонатных пленок, содержащих не более 1% мас. сферических наночастиц золота и нанопроволок из золота и никеля. Нанопроволоки толщиной 5-6 нм получали методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии [1] и в виде трехмерной паутины осаждали на пленку полимера. За кинетикой разложения следили по уменьшению массы образцов при температуре 327°C в условиях непрерывного вакуумирования реактора. Измерения производили с помощью электронных автоматических вакуумных весов. С помощью спектров плазмонного резонанса оценены размеры и форма наночастиц золота.



На рис. 1 приведены кинетические кривые скорости термодеструкции поликарбонатных пленок. Как видно скорость разложения поликарбоната в присутствии наночастиц и нанопроволок растет, причем с наибольшей скоростью разлагаются наноконпозиты, содержащие сферические наночастицы золота.

В этом случае скорость разложения полимера, например, при температуре 327°C увеличивается более, чем в 2 раза.

Рис. 1. Кинетические кривые скорости термодеструкции пленок поликарбоната при температуре 327°C. Наноконпозит содержит сферические частицы Au (1); нанопроволоки Ni (2) и Au (3); поликарбонат без металла (4).

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 18-19-00620.

Литература

1. E.B. Gordon, A.V. Karabulin, A.A. Morozov, V.I. Matyushenko, V.D. Sizov, I.I. Khodos, J. Phys. Chem. Lett. 2014.(5). P. 1072.

Простейшие в микрофлоре ротовой полости и на поверхности лица человека

Втюрина Д.Н.¹, Гомберг М.А.², Стовбун С.В.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

2. Московский научно-практический центр дерматовенерологии и косметологии, Москва

Entamoeba gingivalis и *Trichomonas tenax* являются основными простейшими, которые населяют полость рта человека, главным образом в корневых каналах зубов, зубном налете и десневых карманах.

Цель исследования: оценить возрастные корреляции состояния кожи с наличием *Trichomonas tenax* и *Entamoeba gingivalis* как в полости рта человека, так и на поверхности лица.

Основываясь на методе ПЦР, мы разработали подходящие праймеры для обнаружения данных простейших. Далее диагностическая система была опробована на 175 добровольцах в возрасте от 0 до 80 лет (70 мужчин и 105 женщин). Пробы отбирали со слизистой полости рта и на внешней стороне щеки. При обработке данных применяли статистические методы: оценка частоты и критерий хи-квадрат Пирсона для оценки зависимости между показателями. На основании проведенного анализа результатов исследования, было выявлено, что:

- наличие *Entamoeba gingivalis* и *Trichomonas Tenax* не сопряжено с полом испытуемых ($p \geq 0,05$, связь не является статистически – значимой);

- обнаружена связь наличия *Entamoeba gingivalis* теста № 1 (проба, которая бралась со слизистой полости рта) с возрастом ($p = 0,004$): наибольшее распространение *Entamoeba gingivalis* обнаруживает в группах испытуемых возраста 22 – 35, 61 – 75, 76 – 80 лет. Это указывает на то, что наличие *Entamoeba gingivalis* связано с возрастным фактором. Наибольший процент добровольцев с наличием *Entamoeba gingivalis* выявлен в группах 61–75, 75–80 лет.

С возрастом увеличивается вероятность наличия простейших в ротовой полости, что согласуется с теорией Мечникова о микробиологическом старении и нашей гипотезой об их возможном влиянии на возрастные изменения кожи [1]. Возможно, что простейшие, которые питаются высокомолекулярными соединениями, например, гиалуроновой кислотой, тем самым, способны повреждать структуру кожи, ухудшая ее внешний вид. Что и происходит с возрастом. Вполне вероятно, что нарушения сплошности базальной мембраны, обнаруженные нами ранее, также связаны с функционированием данных простейших [1].

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8).

Литература:

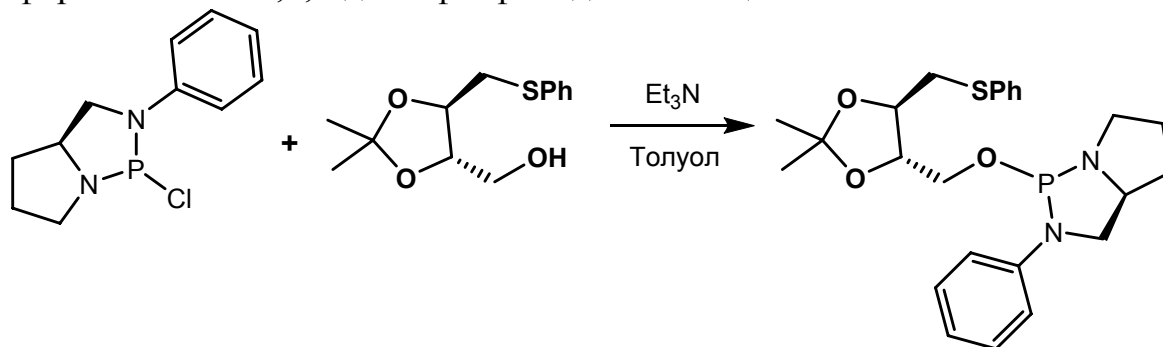
[1]. Стовбун С.В., Гомберг М.А., Сергиенко В.И., Брагина Е.Е., Твердислов В.А. «Микробиологическое старение» по Мечникову. Как трактовать эти идеи сегодня? // Биофизика. 2014. Т.59. №4. С. 796-798.

Первый *P,S*-бидентатный диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения.

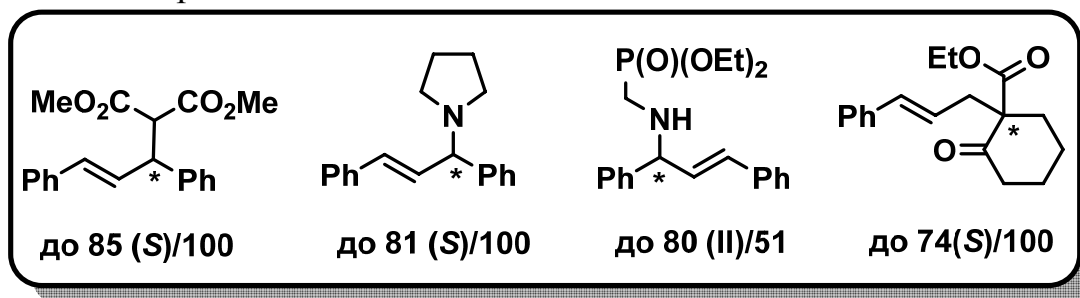
Гаврилов В.К., Зимарев В.С.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

P,S-бидентатные лиганды фосфитной природы относительно немногочисленны и составляют исключительно редкую группу хиральных индукторов, применяемых в металлокомплексном катализе. Все известные хиральные *P,S*-бидентатные лиганды фосфитного типа располагают однотипными фосфорными центрами на основе биснафтолов, бисфенолов либо фенола. В литературе нет сведений о синтезе и применении в асимметрическом катализе *P,S*-диамидофосфитов.

Прямым фосфорилированием тиоспирта, полученного из доступной (*R,R*)-винной кислоты, синтезирован ранее неизвестный *P,S*-бидентатный диамидофосфитный лиганд, располагающий асимметрическим атомом фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидинового цикла.



Новый лиганд протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата, в том числе с участием диэтил(аминометил)фосфоната в качестве редкого N-нуклеофила, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом.



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

Влияние фотоактивации на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек InP@ZnS

Гак В. Ю.^{1, 2}, Спирин М. Г.^{1, 2}, Бричкин С. Б.^{1, 2}, Разумов В. Ф.^{1, 2, 3}

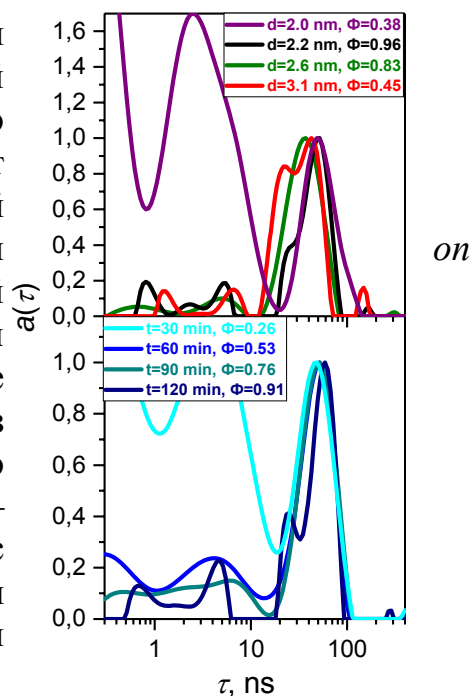
1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. НИУ МФТИ, Долгопрудный
3. ФФФХИ МГУ, Москва

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) фосфида индия, благодаря низкой токсичности, перспективны для практического применения. При этом им присущ эффект мерцания флюоресценции — спонтанный обратимый переход из излучательного состояния в безызлучательное *off*, снижающий квантовый выход люминесценции. Разрабатываются различные пути, чтобы получить немерцающие ККТ — как наращиванием оболочки из широкозонного полупроводника, так и с помощью пассивации поверхности. Один из них — фотоактивация ядер, которая связана с различными фотофизическими и фотохимическими механизмами, под действием света пассивирующими поверхностные дефекты.

Исследовано влияние фотоактивации InP-ядер на люминесцентные свойства ККТ InP@ZnS, синтезированных с использованием олеиламина как координирующего растворителя и стабилизирующего лиганда, источником серы и дополнительным лигандом служил 1-додекантиол. Активация производилась экспонированием светом $\lambda=455$ нм на протяжении всего синтеза, включая рост ядер и оболочки.

Записаны кинетические кривые затухания люминесценции и рассчитаны функции распределения времен жизни $a(\tau)$, отражающие распределение ККТ в *on* и *off* состояниях (см рис.). Фотоактивация ядер существенным образом влияет на характер распределения в сторону его сужения и смещения в область *on*-ККТ, мерцание эффективно подавляется. Исследована зависимость от диаметра d ядра. Также исследовано влияние толщины ZnS-оболочки на люминесцентные свойства ККТ. В начале формирования оболочки в распределении преобладает вклад малых времён, соответствующих *off*- и *grey*- («серым») состояниям. Её рост приводит к их подавлению. Эти зависимости строго коррелируют с квантовым выходом люминесценции Φ . Максимальный эффект с Φ , близким к 100%, достигается для $d=2,2$ нм, с ростом d он уменьшается.

Работа выполнена по теме гос. задания (№ 0089-2019-0003) и при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Соглашение № 074-02-2018-286).



Особенности синтеза монозеренных кестеритных порошков при различных составах прекурсорной смеси

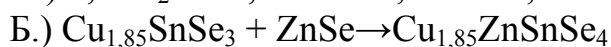
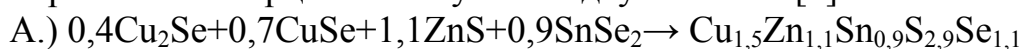
Гапанович М.В.¹, Урханов О.Ю.^{1,2}, Варсеев Д.Н.^{1,2}, Новиков Г.Ф.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

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

Кестериты $\text{Cu}_{2-8}\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_{4-y}\text{Se}_y$ (CZTS,Se) являются материалами для нового поколения солнечных батарей [1]. В данной работе исследовались особенности синтеза монозеренных порошков CZTS,Se, состав и структуру различных размерных фракций полученных образцов.

Синтез кестерита проводился из прекурсоров в среде KI(CsI) вакуумированных кварцевых ампулах по двум схемам [2]:



После синтеза содержимое ампул промывалось водой, высушивалось и разделялось на фракции различных размеров при помощи соответствующих сит. Исследование фазового состава проводилось методом РФА (АДП-2-01, излучение $\text{Cu-K}\alpha$) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм) и электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). С помощью данных методов было определено, что размерные фракции вещества имеют различный состав и параметры кристаллической решетки при синтезе по схеме А.). Было показано, что для фракций со средним размером частиц менее 70 мкм присутствуют яркие линии примесной фазы, которые ослабевают при уменьшении размера частиц. При этом преобладающей фракцией является кестеритная (сингония тетрагональная, I-42m). При этом, как следует из рамановских спектров, для полученной нами фракции с размером частиц <40 мкм характерны линии кестерита, не содержащего селена тогда как для остальных фракции – линии кестеритов смешанного состава. При синтезе же по схеме Б.) все фракции были однофазными и имели близкие значения параметров кристаллической решетки. Методом элементного анализа было установлено, что при синтезе по схеме А.) кестеритом требуемого состава является только фракции $54 < d < 70$ мкм, тогда как по схеме Б.) – все фракции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, номер соглашения 14.613.21.0065 (уникальный идентификатор проекта RFMEF161317X0065)

Литература

1. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells, edited by K. Ito (A John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, UK, 2015),
2. Заявка на патент № 2018126287 от 17.07.2018 г.

Физико-химические, молекулярные и детонационные свойства нитропроизводных биурета и карбамида

Голубев В.К.^{1,2}, Кланётке Т.М.²

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Такие энергетические материалы, как моно- и динитропроизводные биурета и карбамида обладают хорошей взрывной эффективностью, высокой плотностью и низкой чувствительностью. Этим обусловлен определенный интерес к исследованию свойств как этих, так и некоторых других подобных материалов. В данной работе, прежде всего, приведены результаты исследования физико-химических, молекулярных, и детонационные свойства мононитробиурета, 1,5-динитробиурета, мононитрокарбамида и N,N'-динитрокарбамида. Физико-химические свойства указанных веществ изучались с использованием методов низкотемпературной рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, ядерной магнитно-резонансной спектроскопии, элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии было исследовано термическое разложение материалов, а с помощью масс-спектрометрия и инфракрасной спектроскопии было осуществлена идентификация газообразных продуктов разложения. Также определялись чувствительности веществ к удару, трению и электрическому разряду. Молекулярные свойства указанных и еще около десяти дополнительных подобных веществ определялись с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. В методе теории функционала плотности использовались гибридный функционал B3LYP и два основных базисных набора электронных функций, 6-31+G(d) и 6-311+G(2d,2p). Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул, их инфракрасные и рамановские спектры. Энтальпии образования молекул рассчитывались с использованием методов атомизации и изодесмических реакций. Для этого в основном использовался метод полного базисного набора в реализации CBS-3BQ, а также несколько других подобных композиционных методов. Энтальпии сублимации, необходимые для определения стандартных энтальпий образования веществ, оценивались с использованием эмпирических методов, калибровка которых производилась на основе выполненных расчетов и известных экспериментальных данных. Детонационные характеристики рассмотренных нитропроизводных карбамида и биурета, термохимия продуктов детонации и параметры их уравнения состояния определялись с использованием программы Explo5 V6.03. Расчеты воздействия детонационных волн на преграды из нескольких материалов проводились с использованием программы Ansys Autodyn.

Молекулярные свойства и энергетические возможности фуразанотетразиндиоксида, тетразинотетразинтетраоксида и динитробензотетразиндиоксида

Голубев В.К.^{1,2}

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Такие новые высокоэнергетические материалы на основе тетразина, как фуразанотетразиндиоксид (1,2,5-оксадиаоло[3,4-е]-1,2,3,4-тетразин-4,6-диоксид) и тетразинотетразинтетраоксид (1,2,3,4-тетразио-1,2,3,4-тетразин-1,3,6,8-тетраоксид) показывают высокую энергетическую эффективность и детально изучаются рядом исследователей. В данной работе приведены результаты расчетного исследования молекулярных свойств и энергетических возможностей этих материалов, реализуемых в условиях детонации и горения. Для сравнения такие же результаты приведены для изомера 1,2,3,4-тетразио-1,2,3,4-тетразин-1,3,5,7-тетраоксида и для еще одного энергетического материала на основе тетразина, а именно для динитробензотетразиндиоксида (5,7-динитробензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида), который имеет несколько иную природу, но также показывает достаточно высокую энергетическую эффективность. Молекулярные свойства веществ определялись с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. В методе теории функционала плотности использовались гибридный функционал B3LYP и два основных базисных набора электронных функций, 6-31+G(d) и 6-311+G(2d,2p). Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул. Энтальпии образования молекул рассчитывались с использованием методов атомизации и изодесмических реакций. Для этого использовался метод полного базисного набора в реализациях CBS-4M и CBS-3BQ. Значения энтальпии сублимации оценивались с использованием эмпирических методов, калибровка которых производилась на основе известных экспериментальных и оценочных данных. Термохимические и термодинамические расчеты процессов детонации и горения рассматриваемых энергетических материалов проводились с использованием программы Explo5 V6.03. В случае детонации были определены все характеристики детонационных волн и необходимые для газодинамических расчетов уравнения состояния продуктов детонации. В случае горения рассматривались композиции указанных энергетических материалов со связующими двух типов, углеводородным и активным. В итоге для различных соотношений компонентов такого топлива были рассчитаны величины удельного импульса и температуры в камере сгорания для давлений в камере сгорания и на срезе сопла, равных 4.0 и 0.1 МПа. Совокупность полученных результатов указывает на высокие энергетические возможности рассмотренных энергетических материалов.

Определение микроэлементного состава и активности ферментов в растениях риса, обработанных УДП меди и кобальта.

Гомозова С.С., Тарара А.Ю.

РязГМУ им. И.П. Павлова, Город Рязань

В последнее время возрос интерес к использованию нанопорошков металлов не только в традиционных областях материаловедения и катализа, но и в сельском хозяйстве, медицине, пищевой промышленности.

По результатам многочисленных исследований, нанотехнологии обладают огромным потенциалом. Они меняют взгляд на использование стимуляторов роста растений, подавление патогенной микрофлоры растений и животных, процессы заживления и восстановления. Эксперименты показали, что нанопорошки металлов обладают высокой биологической и физиологической активностью, а так же пролонгирующим действием (способность в течение долгого времени воздействовать на минеральное питание, углеводный и азотный обмен, синтез аминокислот, реакции фотосинтеза и дыхания). Научные достижения ставят задачу детально изучить воздействие наночастиц на качество сельхозпродукции, воды и, в целом, среду обитания и здоровье человека. В связи с чем остро встает вопрос об оценке токсичности данного воздействия. Предполагается использование различных ферментов, как диагностический признак для оценки степени устойчивости растений к действию стрессовых факторов.

Для определения влияния нанопорошков на развитие растений использовались водные суспензии меди и кобальта из расчета на гектар посевной площади: 1г/га, 0,1г/га, 0,01 г/га. В качестве растительной культуры был предложен рис. Учитывалось воздействие УДП на всхожесть и прорастание. Для оценки токсичности воздействия наночастиц фиксировалась активность трех ферментов: супероксиддисмутаза (метод определения активности основан на аутоокислении кварцетина в присутствии ТЕМЕД), пероксидаза (метод определения активности основан на измерении оптической плотности продуктов окисления гваякола) и каталазы (метод определения активности основан на определении скорости разложения перекиси водорода) в корнях и ростках. Материал для исследования — надосадочная жидкость.

Результаты:

- Активность СОД под действием нанопорошков кобальта и меди увеличивается в корнях и ростках проростков риса, но отклонения в значении активности фермента не превышают 15% по сравнению с контролем, что свидетельствует об отсутствии стресса у растений.
- Активность каталазы под действием нанопорошков кобальта и меди уменьшается в корнях и ростках проростков риса (от общей закономерности отклоняется показатель активности каталазы в корнях под действием нанопорошка меди в концентрации 0,1 г/га и в ростках под действием нанопорошка кобальта в концентрации 1г/га)

- Активность пероксидазы под действием нанопорошков кобальта и меди увеличивается в корнях и ростках проростков риса (от общей закономерности отклоняется показатель активности пероксидазы в корнях под действием нанопорошка кобальта в концентрации 0,01 г/га)
- Показателем устойчивости может служить альтернативная оксидазная система клеток: пероксидаза и каталаза, по активности которых можно судить о жизнеспособности растений. Как правило, с повышением активности фермента пероксидазы активность фермента каталазы снижается, что и было доказано. Следовательно, применение исследуемых нанопорошков кобальта и меди способствует повышению активности пероксидазы и снижению активности каталазы, как индикаторов увеличения устойчивости.
- В целом, изменение активности СОД, пероксидазы и каталазы в ростках и корнях проростков под действием нанопорошков исследуемых металлов в концентрациях 0,1 г/га и 0,01 г/га не вызывает стресса и не является токсичным.
- Отмечено, что в ответ на предпосевную обработку УДПМ на стадии проростков усиливаются ростовые процессы. Видимо, уже на ранних этапах прорастания семян, УДПМ, находящиеся на поверхности семенных оболочек, в силу высокой диффузионной способности проникают во внутриклеточные структуры корней и ростков. Определяемые нами энергия прорастания, лабораторная всхожесть, сила роста и другие показатели отражают уровень обменных процессов, протекающих в семенах и проростках.
- Растительный материал был исследован на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором и атомно-силовом микроскопе (АСМ). Элементный анализ образца гомогената проростков растений группы, экспонированной наночастицами Co и Cu размерами 30-50 нм практически не определяет в тканях накопление данных элементов.

Эффект гигантского магнитного импеданса в ферромагнитном проводе с умеренной частотой возбуждающего сигнала

Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Гудошников С.А.^{1,3}, Любимов Б.Я.¹, Одинцов В.И.¹

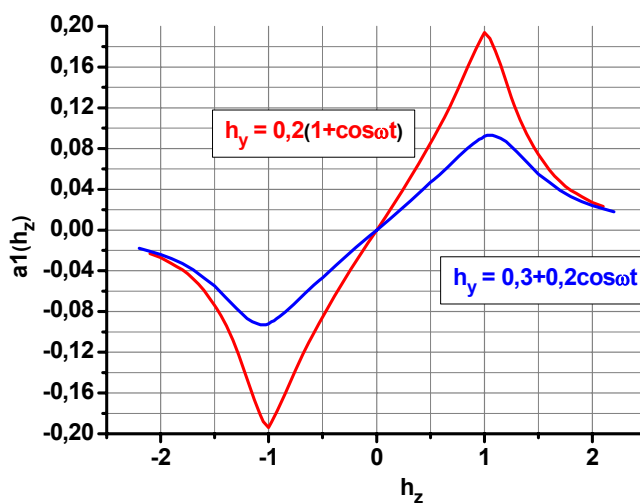
¹ИЗМИРАН, г. Москва

²Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва

³НИТУ «МИСиС» г. Москва

В последнее время значительное внимание уделяется исследованиям эффекта гигантского магнитного импеданса (ГМИ) в аморфных ферромагнитных микропроводах (АФМ) в стеклянной оболочке, которые являются основным элементом недорогих, высокочувствительных и миниатюрных магнитометров для различных технических приложений. Для объяснения экспериментально наблюдаемых особенностей ГМИ эффекта в АФМ, была построена численная модель [1] на основе микромагнитного расчета распределения намагниченности в АФМ и решения уравнений Максвелла для высокочастотных компонент электромагнитного поля.

В данной работе модель ГМИ эффекта [1] распространена на случай возбуждения АФМ переменным током относительно невысокой частоты, когда плотность тока, можно считать постоянной по сечению провода (нет скин-эффекта, $f < 10$ МГц). Кроме этого предполагается, что в каждой точке объема АФМ намагниченность достигает своего предельного значения M_s и изменяется только по направлению. В рамках модели подробно исследована недиагональная компонента ГМИ отклика АФМ в зависимости от параметров приложенных полей. В качестве примера на рисунке приведены рассчитанные кривые амплитуды ГМИ отклика в зависимости от продольного поля h_z , для двух фиксированных значений амплитуды азимутального поля h_y . Изучены особенности гистерезисного режима перемагничивания АФМ и рассмотрена температурная стабильность характеристик АФМ.



[1]. N. A. Usov and S. A. Gudoshnikov. J. Appl. Phys. 113, 243902 (2013).

Квантово-химический расчет констант сверхтонкого взаимодействия радикальных интермедиатов

Кузин С.В., Громов О.И.

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

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — один из основных методов определения строения радикальных интермедиатов или продуктов химических реакций. При этом оценка магнитно-резонансных параметров возможных интермедиатов с помощью квантово-химического расчета позволяет существенно облегчить интерпретацию экспериментальных спектров ЭПР. Поэтому очень важно иметь возможность точно предсказывать, например, константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

В представленной работе мы сравнили результаты расчета констант СТВ на атомах ^{14}N набора из 23 нитроксильных радикалов с помощью метода DLPNO-CCSD и методов теории функционала плотности (15 различных функционалов: GGA: BP86, PBE, OLYP, мета-GGA-функционалы: TPSS, M06L, гибридные GGA-функционалы B3LYP, PBE0, mPW1PW, B97, BH и HLYP, гибридные мета-GGA-функционалы: TPSS0, M06, M06 -2X и функционал с поправкой на дальное действие: CAM-B3LYP и ω B97x). В работе использовался полноэлектронный базисный набор, разработанный по мотивам базисного набора aug-cc-pVTZ-J. В нескольких приближениях оценены колебательные поправки к рассчитанным константам СТВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-00866 мол-а).

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса СКИФ МГУ имени М.В. Ломоносова [1]

1. Sadovnichy, V.; Tikhonravov, A.; Voevodin, V.; Opanasenko, V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*; Vetter, J. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013; pp 283–307

Формирование низкотемпературных катализаторов синтеза метанола на основе гидроталькитоподобных структур

*Губанов М.А., Чудакова М.В., Иванцов М.И., Левин И.С., Князева М.И.,
Куликова М.В.*
ИНХС РАН, Москва

В работе изучены стадии формирования низкотемпературных медь-цинк-алюминий оксидных катализаторов синтеза метанола, полученных путем термического разложения гидроталькитоподобных структур, сформированных методом рНконтролируемого соосаждения. Особенностью гидроталькитоподобных структур или двойных слоистых гидроксидов является их строение, где в слоях структурировано расположены катионы двух и трехвалентных металлов, что при дальнейшей температурной обработке способствует формированию активных центров с заданным расположением атомов.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено влияние концентрации алюминия на стадии соосаждения на возможность формирования тройных гидроталькитоподобных структур, где в качестве двухвалентных металлов выступают медь и цинк, что позволяет рассматривать их в качестве прекурсоров биметаллических оксидных катализаторов.

С использованием методов термогравиметрического анализа и РФА проведена оптимизация стадии термической обработки прекурсора с целью формирования высокодисперсных активных центров катализатора.

Оптимизация стадии водородной активации проведена с использованием метода термопрограммируемого восстановления и показано, что частичное восстановление меди протекает в области более высоких температур по сравнению с нанесенным и промышленным катализаторами, вероятно, вследствие стабилизации меди близкорасположенными ионами цинка.

Установлено, что в аналогичных условиях предобработки и катализа синтезированный и промышленный катализатор демонстрируют сопоставимую производительность по метанолу. Однако, оптимизация стадии водородной активации позволяет повысить производительность на 50-53% относительно промышленных каталитических систем.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Исследование углеродных наночастиц на основе соединений соинтеркалирования нитрата графита и терморасширенного графита

Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.
ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

Предложены способы получения углеродных наночастиц путем расслоения тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) и терморасширенного графита (ТРГ) в жидких средах под действием ультразвука. Для их реализации были синтезированы и исследованы образцы нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, а также этилформиатом и этилацетатом. Данные соединения проявляют высокую способность к термическому расширению: коэффициент вспучивания указанных ССНГ составляет 380 и 340 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Длительность ультразвуковой обработки (70 Вт, 42 кГц) составляла 1 ч. Образование графеноподобных частиц подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Установлено, что при расслоении ССНГ в этаноле образуются графеноподобные частицы (рис. 1 – а) с плоскостными размерами от 1 до 5 мкм, при этом края некоторых частиц подкручены. Со временем морфология этих частиц менялась на скроллоподобную (рис. 1 – б). Диаметр наноскроллов, полученных из ССНГ на основе этилформиата и уксусной кислоты, составляет порядка 30 – 90 нм, а длина – от 100 до 400 нм. Диаметр углеродных наночастиц, полученных из ССНГ на основе этилформиата и этилацетата, достигает 390 нм, а длина варьирует от 1500 до 2000 нм. Плоскостные размеры графеноподобных частиц (рис. 1 – в, г), полученных путем расслоения ТРГ в этаноле, достигают нескольких десятков микрон, а их структура при высыхании на подложке не меняется, в отличие от наночастиц на основе ССНГ.

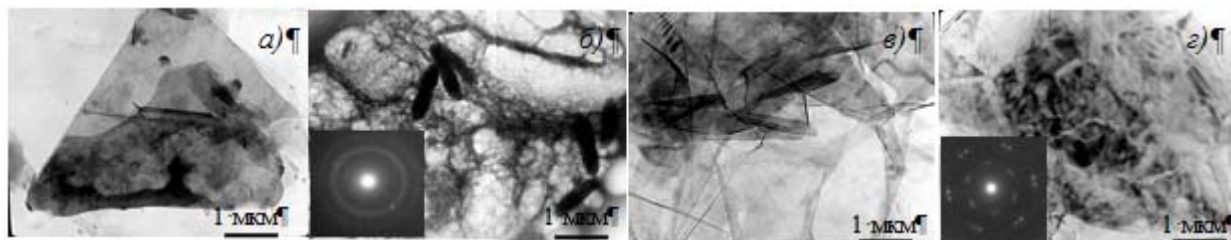


Рис. 1 – Микрофотографии (ПЭМ) и микроэлектронограммы углеродных наночастиц, полученных расслоением в этиловом спирте а) нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой; б) нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом; в) ТРГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой; г) ТРГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом.

Влияние промоторов ультрадисперсных катализаторов на образование диоксида углерода в синтезе Фишера-Тропша

Дементьева О.С., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

Применение альтернативного сырья для производства жидких топлив – актуальная задача современности, приоритетным направлением которой является получение моторных топлив. В этой связи закономерно возникает интерес к процессам класса ХТЛ (переработки любого органического сырья в жидкие углеводороды), в частности, к синтезу Фишера-Тропша, который позволяет получать абсолютно бессернистые экологически чистые синтетические углеводороды. Традиционные железосодержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша обладают высокой активностью в реакции водяного газа, что приводит к образованию больших количеств CO_2 , и, как следствие, необратимой потере углерода в виде побочного продукта процесса

В работе изучен ряд образцов железосодержащих наноразмерных суспензий с добавками магния, кальция и углерода, приготовленных методом капельного термолиза. Установлено, что введение модифицирующих добавок в количестве 4,5 - 35% масс. от содержания железа приводило к уменьшению выхода CO_2 на 20-40% при сохранении активности каталитической системы в отношении степени превращения исходного сырья. Содержание бензиновой фракции углеводородов при введении добавок магния и кальция возрастало от 63 до 70%, при этом во всех случаях доля ненасыщенных продуктов увеличивалась от 26 до 30-44% масс. Введение магния и кальция в качестве модификаторов позволило увеличить долю спиртов C_{2+} от 75 до 80-82% отн.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в присутствии модифицирующих добавок магния и углерода на поверхности катализатора формировалась железосодержащая фаза с большим содержанием углерода (Fe_5C_2 против Fe_7C_3 для немодифицированного образца), что способствовало повышению селективности системы в отношении образования углеводородов. Кроме того, введение магния приводило также к формированию трудновосстанавливаемых шпинелей железа. Для образцов с добавкой кальция наблюдали формирование на поверхности катализатора смеси фаз карбида и магнетита железа и кальций-содержащего оксида железа, обладающих гидрофобными свойствами, что препятствует протеканию реакции водяного газа.

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

DFT-моделирование адсорбции атомарного водорода на золото-никелевых наночастицах

*Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Руденко Е.И., Гришин М.В.,
Шуб Б.Р.*

ИХФ РАН, Москва

Данное исследование инициировано результатами экспериментов по адсорбции H_2 на наночастицах биметаллов Au-Ni, проведенных с помощью сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС). Согласно результатам экспериментов после экспозиции в H_2 на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) туннельного контакта, содержащего наночастицу Au появляется запрещенная зона. Это свидетельствует о переходе «металл-полупроводник» электронного строения наночастиц Au из-за появления слоя хемосорбированных атомов Н на их поверхности. ВАХ наночастиц Ni при этом практически не изменялись, что не исключает вероятность накопления адсорбированного Н на их поверхности, который может участвовать в дальнейших химических превращениях. Для более детального исследования изменений электронной структуры биметаллической наносистемы при адсорбции Н проведено численное моделирование. В качестве моделей наночастиц биметаллов выбраны 13-ти атомные кластеры с различным соотношением атомов Au и Ni: $Au_{12}Ni_1$, $Ni_{12}Au_1$, Au_7Ni_6 и янус-кластеры с интерфейсом между подсистемами Au и Ni Au_7Ni_6 , Ni_6Au_7 , атомная структура которых рассчитывалась после замещения отдельных атомов на поверхности икосаэдрических изомеров кластеров Au_{13} и Ni_{13} . Для расчетов использованы программные пакеты QuantumEspresso 5.1.1 (QE) и OpenMX 3.8 (OMX) в приближение GGA-PBE.

Согласно результатам квантово-химического моделирования, трансформация атомной структуры кластеров биметаллов приводит к общей тенденции увеличения энергии связи в окрестности атомов Ni и уменьшения энергии связи в окрестностях атомов Au, что подтверждает предположение о накоплении адсорбированного водорода на наночастицах Ni и косвенно указывает на более быстрое протекание промежуточных стадий поверхностных реакций на наночастицах Au. Отклонения от общей тенденции, связанные с перераспределением электронной плотности в объеме кластера и трансформацией симметрии атомной структуры, проявлялись главным образом в окрестностях сильных локальных неоднородностей, что не играет существенной роли при интерпретации результатов эксперимента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-03-00275, 18-03-00060. Расчеты проведены на базе вычислительных ресурсов МСЦ РАН.

Триплетные состояния бискарбоцианинов и порфиринов и их роль в механизме фотодинамической терапии

*Егоров А.Е.¹, Костюков А.А.¹, Радченко А.Ш.¹, Кривелева А.С.^{1,2},
Подругина Т.А.^{1,2}, Кузьмин В.А.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва

2. МГУ, Москва

Бискарбоцианиновые красители являются новыми перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии в онкологии. Порфирины уже нашли применение в фотодинамической терапии рака.

Исследованы спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний бискарбоцианиновых красителей и порфиринов. Показан перенос энергии между триплетным состоянием молекулы порфирина и молекулой бискарбоцианинового красителя и получены кинетические характеристики процесса. Получены времена жизни триплетных состояний различных молекул порфиринов. Рассчитаны константы тушения триплетных состояний порфиринов молекулами бискарбоцианиновых красителя. Реакция фотопереноса электрона от донора на триплет молекулы красителя идёт с образованием анион-радикала.

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

Определение серебра в гибридной наносистеме «Серебро-Тиохолестерин»

Епишев В.В., Громова Я.А., Шабатина Т.И.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Синтез гибридных металл-мезогенных наносистем на основе наночастиц серебра, стабилизированных холестерическими лигандами, является перспективным направлением в современной науке. Подобные металл-мезогенные гибридные наносистемы сочетают в себе уникальные свойства как самих наночастиц, так и лигандов [1]. Целью данной работы является синтез новой гибридной наносистемы «НЧС-Тиохолестерин» и количественное определение серебра методами атомной абсорбции (ААС) и спектрофотометрии.

Наночастицы серебра были получены методом борогидридного восстановления в двухфазной водно-органической системе с межфазным переносчиком и дальнейшей стабилизацией мезогенным лигандом тиохолестерином в различных мольных соотношениях: 1:2 и 1:5 соответственно. НЧС имеют сферическую форму, средние размеры НЧС составили $(2,2 \pm 0,4)$ нм для мольного соотношения 1:2 и $(2,7 \pm 0,6)$ нм для мольного соотношения 1:5. Доверительные интервалы среднего значения содержания серебра в образцах оказались сопоставимы в обоих методах, однако предел обнаружения методом ААС оказался значительно ниже, что связано с высокой чувствительностью данного метода. Подобные гибридные наносистемы могут быть использованы, как селективные адсорбенты и катализаторы, хиральные матрицы для разделения смесей оптически активных веществ, а также в направленной доставке лекарственных препаратов [2].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 16-13-10365).

[1] Шабатина Т.И., Громова Я.А., Анистратова Е.С., Беляев А.А. New chiral metal-mesogenic nanosystems "silver-thiocholesterol" and their adsorbtion properties // Mol. Cryst. Liq. Cryst. V. 632. No. 1. P. 64-69.

[2] Gromova Ya A., Sarvin B.A., Shabatina T.I. Adsorption Properties of Hybrid Metal–Mesogenic Silver–Cholesterol and Silver–Thiocholesterol Nanosystems // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 93 No. 2. P. 342-347.

ЯМР ^1H и ^{13}C спектры конденсированных гетероциклических соединений с ядром 1,2-дiazепина: эксперимент и DFT моделирование

Муратов А.В., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракиш Е.В., Ересько А.Б.
ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

В продолжение наших исследований в области синтеза и реакционной способности семичленных гетероциклических соединений с ядром 1,2-дiazепина выполнено молекулярное моделирование структуры и ЯМР спектров арильных производных 1,2-дiazепина, конденсированного с бензофурановым (1) и индольным (2) фрагментами (Рис. 1).

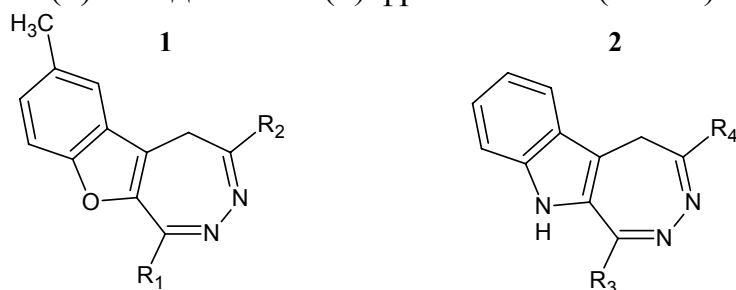


Рис. 1. Структурные формулы полученных 1,2-дiazепина
(1: R₁ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, фуран-2-ил, тиафен-2-ил; R₂ = 4-ClC₆H₄; 2: R₃ = 4-MeC₆H₄; R₄ = морфолин-4-ил, пиперидин-1-ил, N,N-диметил, пирролидин-1-ил, 4-метилпиперазин-1-ил)

Особенностью ЯМР ^1H спектров полученных бензофуро[2,3-*d*][1,2]дiazепинов (1) в CDCl₃ при нормальных условиях является проявление протонов метиленовой группы diaзепинового ядра в виде двух уширенных сигналов с химическими сдвигами в области 2.88 – 3.12 м.д. и 4.17 – 4.50 м.д., что указывает на его непланарное строение. Очевидно, что наличие в diaзепиновом кольце двух арильных заместителей уменьшает его конформационную подвижность, и в ЯМР ^1H спектрах наблюдаются отдельные сигналы для экваториального и аксиального протонов метиленовой группы. При увеличении температуры эксперимента до 50°C протоны метиленовой группы diaзепинов проявляются уже в виде одного широкого синглета, указывая на быструю во временной шкале ЯМР ^1H инверсию diaзепинового кольца. Эта особенность характерна также для ЯМР ^1H спектров аминопроизводных [1,2]дiazепино[4,5-*b*]индолов (2). В этом случае экваториальному протону метиленовой группы соответствует широкий синглет в области 3.51-4.33 м.д., а аксиальному – в области 2.98-3.08 м.д.

Методом B3LYP/6-31G(d,p) выполнена оптимизация молекулярной геометрии и расчет параметров электронного строения 1,2-дiazепинов (1) и (2). Для их наиболее стабильных конформеров выполнена оценка химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C методом GIAO (учет растворителя – в приближении PCM). Получены линейные корреляции между экспериментальными и рассчитанными величинами химических сдвигов.

Си-содержащие катализаторы конденсации биооксигенатов

Жарова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Исследован процесс прямого превращения этанола в линейные α -спирты (бутанол-1, гексанол-1, октанол-1) (Схема 1) и β -алкилирования изопропанола этанолом (Схема 2) в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе оксида алюминия состава Cu-M/Al₂O₃ (где M-Ni, Fe, Co).

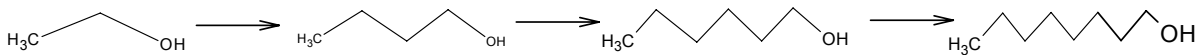


Схема 1. Превращение этанола в линейные α -спирты.

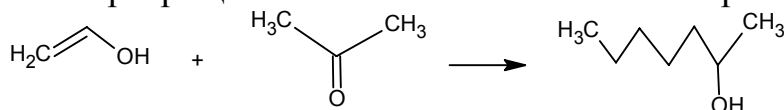


Схема 2. β -алкилирование изопропанола этанолом с образованием пентанола-2.

В присутствии медьсодержащих катализаторов в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние (275°C, $P_{\text{EtOH}}=120$ атм) этанол превращается, главным образом, в бутанол-1, с селективностью, достигающей 82%. Суммарная селективность образования линейных α -спиртов составляет 96 % при степени превращения этанола 30- 33%.

Впервые в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов Cu/Al₂O₃ осуществлена реакция β -алкилирования изопропанола этанолом. В продуктах совместной конверсии изопропанола и этанола содержание пентанола-2, являющегося структурным предшественником пиперилена, достигает 39 мас.%. Суммарная селективность образования продуктов кросс-конденсации составляет 58% (пентанол-2, пентанон-2, пентанон-3). Основными побочными продуктами являются бутанол-1 (S=9.2%), гексанол-1 (S=8.7%), этилгексиловый эфир (S=8.2%) и ацетон (S=11.6%). Т.е. этанол параллельно с реакцией β -алкилирования вступает в процесс самоконденсации, приводящий к формированию бутанола-1.

С использованием широкого ряда методов структурного анализа установлены корреляции между каталитической активностью и строением нанесенных металлических центров.

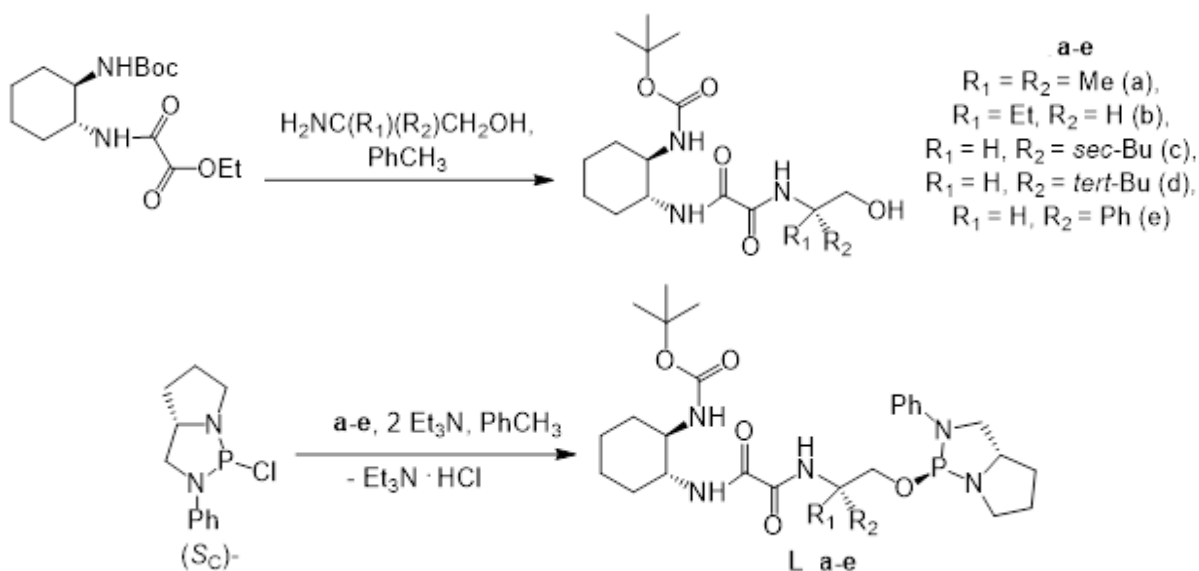
Полученные результаты демонстрируют возможность прямого высокоэффективного получения топливных компонентов и важных мономеров из растительного сырья в присутствии медьсодержащих катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1029.2018.3.

Новые хиральные индукторы в Pd- и Rh-катализируемых практически значимых асимметрических превращениях

С.В. Жеглов, К.Н. Гаврилов, В.К. Гаврилов, И.В. Чучелкин
ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань

Получена новая серия лигандов на основе этил 2-(((1*R*,2*R*)-2-((*трет*-бутоксикарбонил)амино)циклогексил)амино)-2-оксоацетата:



Палладиевые каталитические системы на основе лиганда **Lb** показали следующие результаты: в алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом достигнуто до 98% *ee*, в аминировании пирролидином – до 94% *ee*. В оригинальной реакции аминирования **S1a** диэтил(аминометил)фосфонатом получено до 96 % *ee*. Эта реакция направлена на получение α -аминофосфоновых кислот, активно использующихся в качестве средств защиты растений, антибактериальных, противовирусных и противоопухолевых препаратов, а также ингибиторов протеолитических ферментов.

Кроме этого, полученные диамидофосфиты также были протестированы в алкилировании циннамилацетата (этил-2-оксоциклогексанокарбоксилатом где было получено до 81% *ee*, а в Rh-катализируемом гидрировании (*Z*)-2-ацетида-3-фенил-метилакрилата получено до 78% *ee*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/8.9).

Синтез высокомолекулярного поли(1,1-диметилсилапентена-3) полимеризационным метатезисом на Ru-карбеновых комплексах

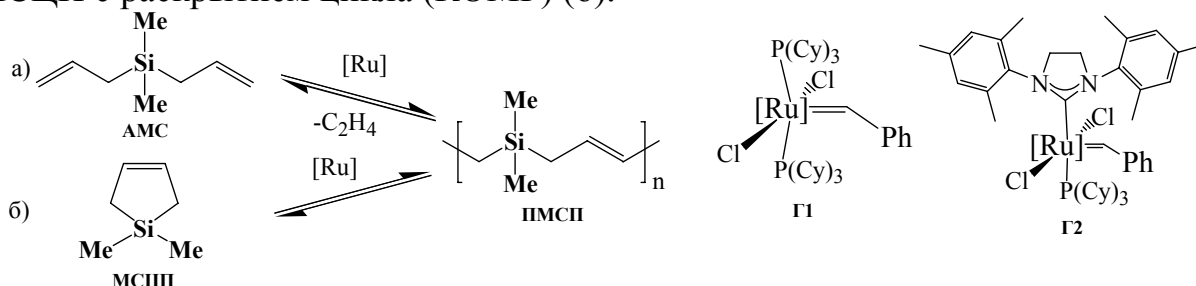
Жигарев В.А.¹, Моронцев А.А.¹, Грингольц М.Л.¹, Лахтин В.Г.²,
Финкельштейн Е.Ш.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. ГНИИХТЭОС, Москва

Поликарбосиланы используются при создании композиционных материалов с керамической матрицей, в качестве сшивающих агентов, фотоотверждаемых, фотолюминесцентных полимеров [1]. Поли(1,1-диметилсилапентен-3) (ПМСП) перспективен в синтезе высокотемпературных, стойких к окислению материалов, для чего необходимо получение высокомолекулярного полимера. Известны способы синтеза высокомолекулярного ПМСП анионной полимеризацией с раскрытием цикла 1,1-диметилсилациклопентена-3 (МСЦП) – процесс, требующий идеальных условий и тщательной подготовки реагентов [2] и метатезисная полимеризация, не приводившая до сих пор к высокомолекулярным продуктам.

Нами впервые изучен синтез ПМСП по реакции метатезисной полимеризации на Ru-карбеновых комплексах Граббса (Г1, Г2): полимеризацией диаллилдиметилсилана (АМС) по схеме метатезиса несопряженных диенов (ADMET) (а) и полимеризационным метатезисом МСЦП с раскрытием цикла (ROMP) (б).



Показано, что в условиях ADMET на катализаторе Г2 средняя степень полимеризации АМС не превышает 4.4. Более перспективным оказался ROMP МСЦП. Напряженность цикла МСЦП мала, поэтому смещение равновесной реакции ROMP в сторону ПМСП было достигнуто регулированием энтропийного фактора - увеличением концентрации и понижением температуры реакции, что позволило на катализаторе Г2 впервые синтезировать высокомолекулярный ($M_w=164000$) ПМСП.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 18-33-00961-мол

[1] X. Wang, Y. Chen, Y. Li, C. Xu // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135, №34. P. 46610.

[2] X. Zhang, Q. Zhou, W.P. Weber, et al // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1563.

Влияние концентрации наполнителя на ИК–спектры и топографию поверхности пленок ППК–CdS

*Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Морозов П.В.², Завьялов С.А.³,
Журавлева Т.С.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. МПГУ, Москва
3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Для пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфида кадмия (ППК–CdS), полученных методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из кремния, проведены при комнатной температуре исследования ИК-спектров и топографии поверхности (АСМ-метод) в зависимости от концентрации ($C \sim 2 - 90$ об. %) наполнителя CdS. Толщина пленок составила $d \sim 0.5$ мкм. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекулярная структура пленки ППК сохраняется – на всех спектрах присутствуют полосы, характерные для *n*-замещенного ароматического кольца и насыщенных CH_2 – групп. Кроме того, в спектрах нанокомпозитов с увеличением содержания CdS обнаружены: низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний C–H связей ароматического кольца по сравнению с пленкой чистого ППК ($\nu \sim 826 \text{ см}^{-1}$), изменения интенсивностей характеристических полос матрицы ППК, появление дополнительных широких полос в областях 900–1250, 1300–1500, 1530–1620, 1615–1700 и 3100–3600 см^{-1} . Дополнительные полосы обусловлены появлением в пленках ППК–CdS сульфо-, гидроксильных и карбоксилатных групп, которые указывают на образование сложных соединений с участием этих групп. Из анализа АСМ-изображений следует, что с ростом содержания наполнителя происходит изменение структуры поверхности: меняется размер глобул матрицы, величина среднеквадратичной шероховатости (R_q) и характер распределения глобул матрицы по размерам. Наблюдаемые изменения в ИК–спектрах коррелируют с изменениями в АСМ-изображениях матрицы ППК.

1. Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, с. 28-36.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 18-03-00582.

Влияние природы наполнителя на ИК–спектры полимерных нанокомпозитов на основе ППК и сульфидов

*Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Морозов П.В.², Пирязев А.А.³,
Завьялов С.А.⁴, Журавлева Т.С.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. МПГУ, Москва
3. МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва
4. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Проведены исследования при комнатной температуре на воздухе ИК-спектров пленок полимерных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена и сульфидов кадмия, свинца и серы (ППК–CdS, ППК–PbS, ППК–S) в зависимости от содержания наполнителя. Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кремния. Измерения ИК–спектров проведены в диапазоне 500–4000 см⁻¹. Толщина пленок составила d~0.5 мкм. При сравнении ИК–спектров исследуемых нанокомпозитов с чистым ППК выявлены отличия. С ростом концентрации наполнителя наблюдался низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний C–H связей ароматического кольца и изменения интенсивностей характеристических полос матрицы ППК. В области частот 1000–1800 см⁻¹ для нанокомпозитов ППК–PbS и ППК–CdS обнаружено появление дополнительных полос, а для пленок с CdS - еще дополнительная полоса в области 3100 - 3600 см⁻¹. В пленках ППК–S наблюдалось сильное ослабление полос поглощения валентных колебаний C–C и C–H связей ароматического кольца, что указывает на существенные изменения в ароматическом кольце матрицы ППК в присутствии серы.

В пленках ППК–PbS появление дополнительных полос обусловлено образованием сложных оксидно-сульфатных фаз (Pb–S–O) и соединений C–O группы, а в пленках ППК–CdS - наличием сложных соединений, содержащих сульфо-, гидроксильные и карбоксилатные группы. Кроме того, в пленках ППК–PbS и ППК–CdS обнаружены полосы, связанные с изменениями структуры замещенного бензольного кольца из-за потери им симметрии. что указывает на изменения, происходящие в структуре матрицы. Полученные ИК–спектры нанокомпозитов ППК–сульфиды подтверждают появление новых сложных соединений с участием наночастиц и изменения в матрице.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 18-03-00582.

Исследование оптических свойств нанокомпозитов поли-пара-ксилилен – теллурид свинца

*Несмелов А.А.¹, Завьялов С.А.¹, Овешников Л.Н.^{1,2}, Стрельцов Д.Р.^{1,3},
Бакиров А.В.^{1,3}, Малахов С.Н.¹, Вдовиченко А.Ю.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ФИАН, Москва

3. ИСПМ, Москва

Полимерные нанокомпозиты являются перспективными материалами для изготовления различных функциональных устройств, а также для сенсорных приложений. Свойства композитной системы, во многом, определяются свойствами её компонент. При варьировании параметров, система может приобретать новые свойства, являющихся объектом интенсивного исследования многих научных групп. Подобные исследования носят комплексный характер и, зачастую, первичной задачей является установление взаимосвязи структурных особенностей композита и его функциональных свойств.

В данной работе исследуются свойства нанокомпозитов поли-пара-ксилилен (ППК) – теллурид свинца (PbTe), синтезированных методом полимеризации из газовой фазы. В качестве подложек использовались полированный кварц с Pt контактами и монокристаллический кремний. На рентгеновских дифрактограммах полученных пленок ППК-PbTe виден сильно размытый пик, по положению близкий к наиболее интенсивному пику для объемного PbTe. На спектрах комбинационного рассеяния света исследуемых пленок также видны несколько отчетливых пиков, также близких к характерным пикам объемного PbTe. Это указывает на сохранение кристаллической решетки включений неорганической компоненты в композите. При этом зондовая микроскопия поверхности пленок с большей долей полимера выявила глобулярную морфологию, видимо, обусловленную полимерной матрицей. Таким образом, PbTe в композите присутствует в виде малых включений. На это также указывает синий сдвиг спектров поглощения исследуемых пленок относительно объемного кристалла. Проводимость пленок ППК-PbTe быстро уменьшается при увеличении содержания полимера. В исследованном диапазоне составов проводимость части пленок заметно меняется при освещении в УФ-видимой области, что открывает перспективу их применения в качестве фоточувствительных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00582, № 18-33-20240) с использованием оборудования РЦ НИЦ КИ

Анализ самосогласованного описания равновесных менисков и размерной зависимости их устойчивости в щелевидных порах

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

Разработана модель границы раздела фаз жидкость – пар мениска внутри щелевидной поры. Установлена самосогласованность описания шероховатого профиля границ с помощью кинетических (через равенство рассчитываемых скоростей десорбции и конденсации) и равновесных уравнений. Рассмотрена устойчивость перемычки флюида в щелевидных пористых системах в зависимости от длины участка и энергетики стенок.

Переходная область межфазной границы жидкость – пар в щелевидной поре представляет собой сложную неоднородную систему, в которой плотность вещества меняется как по ширине поры, так и вдоль переходной области между паром и жидкостью.

В данной работе построена модель равновесных молекулярных распределений на границе фаз в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса.

В рамках построенной модели рассчитаны скорости конденсации/десорбции на границе раздела фаз и проведена проверка их самосогласованности с соответствующей изотермической зависимостью химического потенциала и плотности вещества. Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории [1-3].

Проведен анализ равновесных молекулярных распределений на границе раздела фаз жидкость – пар в зависимости от ширины щелевидной поры и потенциала ее стенок, а также найдены размерные зависимости устойчивости перемычек жидкой фазы между стенками поры (методика расчета аналогична методике работы [4]).

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

1. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
2. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Science*. 1990. V. 34. № 1-4. P. 1.
3. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // *ЖФХ*. 2018. Т. 93. № 4. С. 508.
4. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е. // *Химическая физика*, 2019. Т. 38. № 6. С. 42.

Особенности применения последовательности КПМГ для определения времен фазовой релаксации

Заринов Р.Б., Хайруждинов И.Т., Салихов К.М.

КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Одним из критериев возможности использования электронных спинов в качестве элементов устройств квантовой информатики является информация о временах когерентности. То есть времена, в течение которого можно регистрировать сигнал от возбужденной импульсом системы. В этом контексте в последнее время пытаются управлять спиновой системой многоимпульсными последовательностями, в частности последовательностью Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ). В данном протоколе применяется следующая последовательность импульсов $(\pi/2)_x - \{ t - (\pi)_y - t - \text{echo} - \}^n$, где индекс x/y означают фазу импульсов, n – число повторений. То есть в данном протоколе первые два импульса создают сигнал первичного эха, последующие π -импульсы эти сигналы рефокусируют.

Когда ширина линии спектра ЭПР намного меньше, чем напряженность микроволнового поля, так называемое неселективное возбуждение, рефокусирующие импульсы могут эффективно подавлять эффекты неоднородности магнитного поля в каждый момент возникновения сигналов эха. Однако в ЭПР спектроскопии в большинстве случаев ширина возбуждения импульсами значительно меньше ширины спектра. В этой ситуации такое селективное возбуждение приводит к большому количеству нежелательных сигналов эха. При этом время затухания сигналов эха выглядит как экспоненциальная комбинация времен релаксации T1 и T2 в разных пропорциях.

В данной работе проведен детальный анализ влияния характера возбуждения на формирование сигналов эха в последовательности КПМГ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00428.

Кинетические характеристики и продукты разложения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триамина в неизотермических условиях

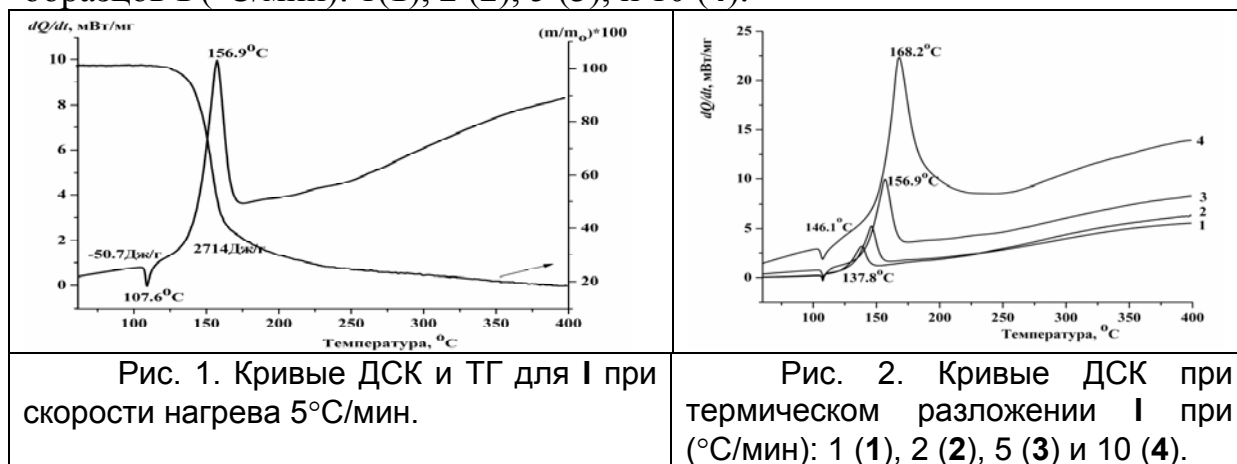
В.В. Захаров¹, Н.В. Муравьев², К.А. Моногаров², А.Г. Корепин¹,
Н.В. Чуканов¹, Б.Л. Корсунский^{1,2}

1. Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

2. Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Термическое разложение энергоёмкого соединения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триамина (**I**) изучено методами ДСК, ТГА и ИКС в диапазоне температур 30 - 400°C с использованием Netzsch STA 409 F3. и спектрометра ALPHA Bruker.

На рис. 1 представлены данные ДСК и ТГ, полученные при термическом разложении **I** при скорости нагрева 5°C/мин.. На рис. 2 изображены кривые ДСК в диапазоне температур 50-400°C при различных скоростях нагрева образцов **I** (°C/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**), и 10 (**4**).



При нагревании образцов также регистрировались ИК-спектры газообразных продуктов. Были идентифицированы NO₂, CO₂, N₂O, CO, NO и HCN. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения **I**, определенные из уравнения [1], равны соответственно 108.3±4.7 кДж/моль и 10^(7.5 ± 0.7) с⁻¹ (*r* = 0.9965), а по уравнению [2] 109.5 ± 4.4 кДж/моль (*r* = 0.9967), хорошо согласующееся с полученным по уравнению Киссинджера.

[1]. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706.

[2]. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, vol.38, pp. 1881–1886.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем") при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

Изучение термических превращений 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триамина методами ДСК, ТГ и ИК - спектроскопии

В.В. Захаров¹, Н.В. Муравьев², К.А. Моногаров², А.Г. Корепин¹,
Н.В. Чуканов¹, Б.Л. Корсунский^{1,2}

1. Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

2. Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Термическое разложение энергоёмкого соединения 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триамина (**I**) изучено методами ДСК, ТГА и ИКС в диапазоне температур 30 - 400°C с использованием Netzsch STA 409 F3. и спектрометра ALPHA Bruker.

На рис. 1 представлены данные ДСК и ТГ, полученные при нагревании **I** при скорости нагрева 5°C/мин. На рис. 2 изображены дифференциальные кривые тепловыделения в диапазоне температур 50-400°C при различных скоростях нагрева (°C/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**), и 10 (**4**).

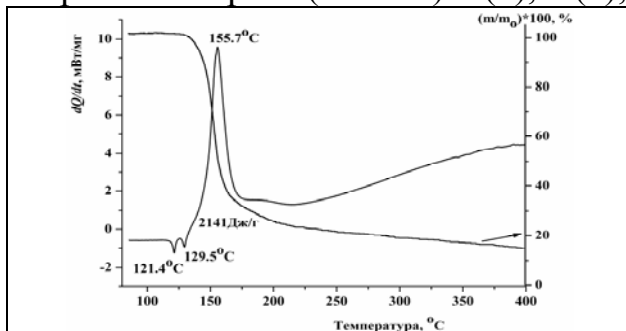


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГ для **I** при скорости нагрева 5°C/мин.

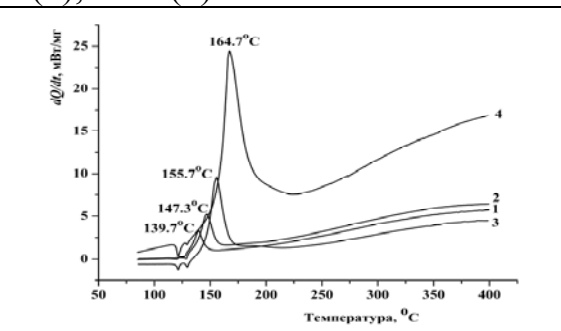


Рис. 2. Дифференциальные кривые тепловыделения при разложении **I** при (°C/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**) и 10 (**4**).

При нагревании образцов **I** с линейными скоростями синхронно с ДСК/ТГА сигналами регистрировались ИК-спектры газообразных продуктов. Были идентифицированы NO₂, CO₂, N₂O, CO, NO.

Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения **I**, определенные из уравнения [1], равны соответственно 120.9±10.5 кДж/моль и 10^{9.6 ± 0.5} с⁻¹ (*r* = 0.9965), а по уравнению [2] *E* = 121.3±11.3 кДж/моль.

[1]. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706.

[2]. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, vol.38, pp. 1881–1886.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высоко - энергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем") при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

Неизотермическая кинетика разложения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина

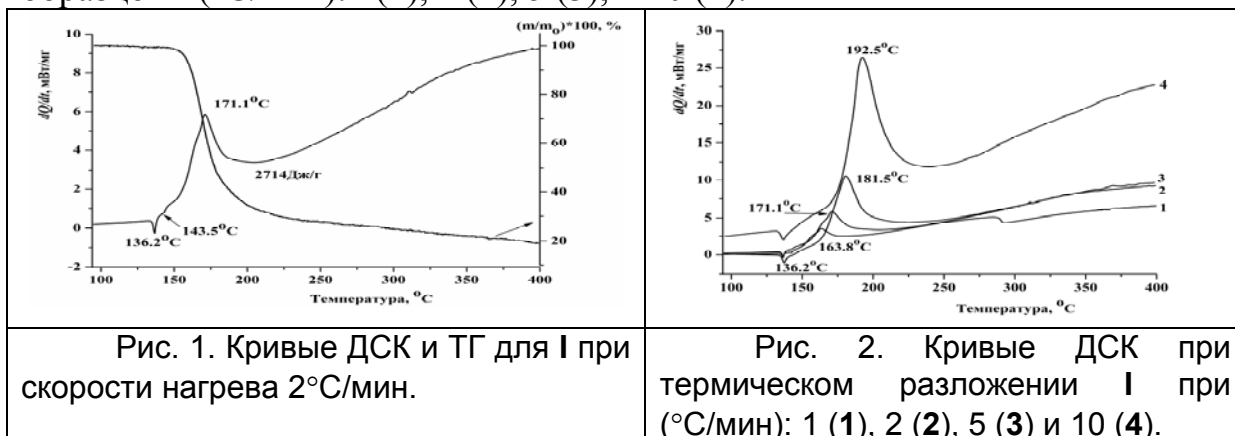
В.В. Захаров¹, Н.В. Муравьев², К.А. Моногаров², А.Г. Коретин¹,
Н.В. Чуканов¹, Б.Л. Корсунский^{1,2}

1. Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

2. Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Термическое разложение энергоёмкого соединения 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (**I**) изучено методами ДСК, ТГА и ИКС в диапазоне температур 30 - 400°C с использованием Netzsch STA 409 F3. и спектрометра ALPNA Bruker.

На рис. 1 представлены данные ДСК и ТГ, полученные при термическом разложении **I** при скорости нагрева 2°C/мин.. На рис. 2 изображены кривые ДСК в диапазоне температур 80-400°C при различных скоростях нагрева образцов **I** (°C/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**), и 10 (**4**).



При нагревании образцов также регистрировались ИК-спектры газообразных продуктов. Были идентифицированы NO₂, CO₂, N₂O, CO, NO и HCN. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения **I**, определенные из уравнения [1], равны соответственно 128.9±10.2 кДж/моль и 10^(9.6±0.9) с⁻¹ (*r* = 0.9939), а по уравнению [2] 129.3 ± 6.7 кДж/моль (*r* = 0.9946).

[1]. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706.

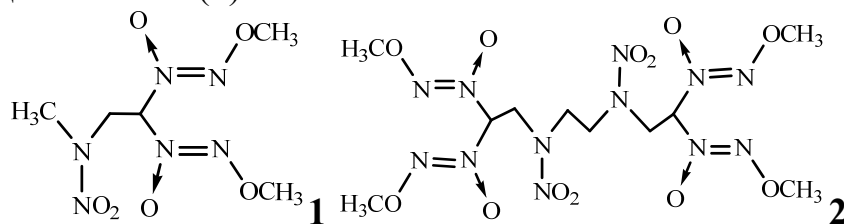
[2]. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, vol.38, pp. 1881–1886.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем") при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015)

Стандартные энтальпии образования и энергетические возможности N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминов

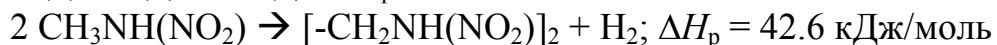
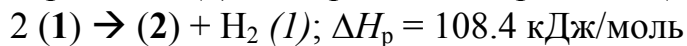
Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А. И.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Измерены стандартные энтальпии образования (ЭО) 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана (**1**) и 1,1,8,8-тетракис(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана (**2**).



Соединение	Брутто формула	α	H%	ΔH_f° , кДж/моль	ρ , г/см ³
1	C ₅ H ₁₂ N ₆ O ₆	0.375	4.76	87.7±3.9	1.526 (рентген)
2	C ₁₀ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₂	0.38	4.38	283.8±6.2	1.51 (флотация)

ЭО соединения **2** оказалась аномально высокой. Это наглядно демонстрирует энтальпия гипотетической реакции (1) в сравнении с аналогичными реакциями первичных (2) и вторичных нитраминов (3):



С помощью термодинамических расчетов оценена перспектива применения соединений **1** и **2** в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем»).

Затухание ударных волн в термитных смесях

Долгобородов А.Ю.¹, Иванцов А.Н.²

1 ОИВТ РАН, Москва

2 МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

При интенсивных взрывных воздействиях в материалах возникают ударные волны (УВ), которые могут вызывать в веществах различные физико-химические превращения. Ряд этих превращений сопровождается эффектами, которые могут быть полезны с точки зрения повышения эффективности ослабления амплитуды УВ. Поскольку затухание сильных УВ при временных масштабах, характерных для контактного взрыва заряда ВВ, происходит в основном за счет разгрузки в тыльных и боковых волнах разрежения, то интересны, прежде всего, те виды превращений, которые приводят к аномальному увеличению плотности среды за ударным фронтом. Такие виды превращений приводят к увеличению скорости волн разрежения, и, следовательно, к росту ослабления УВ по сравнению с другими материалами. Ранее были проведены исследования эффективности ослабления ударных волн в пористых и композиционных материалах при изменении плотности и содержания наполнителей и связующих. В данной работе приведены результаты исследования затухания плоских УВ в образцах термитных смесей на основе порошков Mg с оксидами TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃, серой и Al с Fe₂O₃, реагирующих с образованием продуктов, имеющих меньший удельный объем, чем исходное вещество. УВ в образцах создавались при контактном взрыве заряда гексогена толщиной 10 мм диаметром 40 мм. Пористость образцов ε изменялась от 10 до 50%. В экспериментах с помощью индикаторной методики определялось снижение амплитуды давления УВ P с увеличением толщины образцов x . Полученные значения $P(x)$ неплохо (с коэффициентом корреляции более 0,95) описываются зависимостью $P(x) = P_0 (\exp(-\alpha x))$, где α коэффициент затухания [мм⁻¹]. В целом результаты показали более быстрое снижение амплитуды УВ в смесях Mg с TiO₂, SiO₂, по сравнению с инертными материалами. Так, для смесей порошка Mg с наиболее мелкими частицами (МПФ-3) с TiO₂ при массовом соотношении компонентов 40/60 $\alpha = 0,143$, а для образцов Al $\alpha = 0,083$ при той же пористости $\varepsilon = 30\%$. Для смеси Mg/SiO₂ 40/60 получен наиболее высокий коэффициент затухания $\alpha = 0,171$ при $\varepsilon = 50\%$. При снижении ε до 10% наблюдается снижение α , что, по-видимому, связано с замедлением протекания реакции. В высокопористых образцах реакция должна протекать быстрее за счет более интенсивного перемешивания компонентов при схлопывании пор.

Таким образом в работе показана перспективность использования смесей магния и алюминия с рядом твердых оксидов для ослабления амплитуды УВ в диапазоне давлений, достигаемых при контактном подрыве зарядов ВВ.

Синтез Фишера-Тропша в присутствии композитных катализаторов на основе термообработанного поливинилового спирта

Иванцов М.И., Сергеев Д.И., Куликова М.В.¹

ИНХС РАН, г. Москва

Поиск и развитие способов переработки углеродсодержащего сырья является актуальной задачей современной науки. Технологии xTL (GTL, BTL, CTL) позволяют конвертировать углеродсодержащее сырье в синтез-газ, с последующим превращением в целевые продукты. Ко второй стадии процессов xTL относят синтез Фишера-Тропша (СФТ) – каталитическое гидрирование монооксида углерода, с получением широкой фракции углеводородов. Одним из перспективных направлений исследований СФТ является создание новых каталитически активных систем на основе композитных материалов.

В работе исследовалось влияние температуры синтеза композитного материала на основе смеси нитрата железа (III) и поливинилового спирта (прекурсор) на каталитические и физико-химические свойства.

Методом рентгенофазового анализа показано, что при термолизе прекурсора формируются наночастицы магнетита, а с увеличением температуры термообработки от 250 до 500° наряду с фазой Fe₃O₄ образуется фаза карбида Fe₃C, что подтверждается результатами магнитометрических исследований.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что при температурах синтеза - 250 и 350°C происходит формирование сопряженных связей в макромолекулах в образующихся конденсированных ароматических кольцах (полосы поглощения 1580-1590 см⁻¹ и 1480-1490см⁻¹), а повышение температуры синтеза до 500°C способствует формированию графитоподобной структуры.

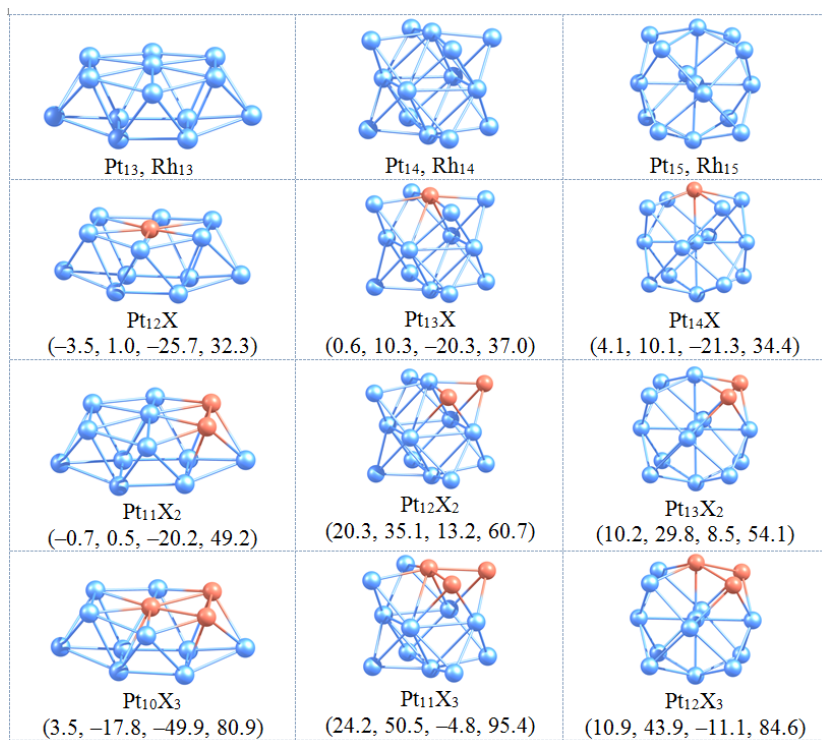
Полученные композитные материалы испытали в синтезе Фишера-Тропша без стадии предварительной активации. Обнаружено, что все каталитические системы проявили активность в процессе гидрирования монооксида углерода. Установлено, что при увеличении температуры синтеза композитного материала от 350 до 500° происходит формирование менее активной каталитической системы - конверсия СО для композитов, полученных при 250-350°, достигала 95%, тогда как для композитов синтезированных при 500°C – 72%, выход целевого продукта - углеводородов C5+ - снижался от 90-103 г/м³ до 67 г/м³.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Адсорбционные и каталитические свойства биметаллических кластеров $M_{n-m}X_m$, $n = 13-15, m = 1-3$; $M = Pt, Rh$; $X = Rh, Pt, Ni, Ru, Pd$

Игнатов С.К., Логинова А.С., Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Наночастицы металлов платиновой группы являются основой для каталитически-активных материалов с высокой эффективностью и селективностью. Особый интерес представляют свойства би- и полиметаллических кластеров, которые часто обладают повышенной активностью вследствие синергетического эффекта. Для оценки этого эффекта в настоящей работе методом DFT(BPW91/LANL2DZ) рассчитаны изменения энергий адсорбции в ряду бинарных кластеров $M_{n-m}X_m$, $n = 13-15$, $m = 1-3$; $M = Pt$ или Rh ; $X = Rh, Pt, Ni, Ru, Pd$ (см. Рис.) по отношению к молекулам H_2O , NH_3 , H_2S , CH_3OH , CH_2O , CH_3SH , CH_3COH , H_2 , C_6H_5N и активационные параметры гидридного обмена в молекуле адсорбированного пиридина как



реакции, моделирующей каталитическое гидрирование промышленно-важных соединений. Установлены структуры переходных состояний синхронного пути реакции гидридного обмена на кластерах $Pt_{11}X_2$, $X = Pt, Rh, Ru, Ni, Pd$. Оцененные высоты активационных барьеров составляют 90.4, 84.5, 83.3, 92.6, 92.0 ккал/моль для Pt, Rh, Ru, Ni, Pd , соответственно.

Рис. Структуры изученных кластеров и рассчитанные энергии замещения атомов Pt на атомы Rh, Ni, Ru, Pd , соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 17-03-00912 и 18-43-520012)

Селективные сорбенты, содержащие краун-эфиры, для очистки сточных вод от ионов тяжелых и радиоактивных металлов

*В.Ф. Громов^{1, 2}, Г.Н. Герасимов¹, М.И. Иким¹, Е.Ю. Спиридонова^{1, 2},
Л.И. Трахтенберг^{1, 2}*

1. ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва

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

В настоящее время важной экологической задачей является очистка сточных вод от ионов тяжелых и радиоактивных металлов. Как правило, помимо солей тяжелых и радиоактивных металлов сточные воды могут содержать и значительное количество балластных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} и т.д.), не оказывающих заметного вредного влияния на окружающую среду. Поэтому сорбенты, применяемые для очистки сточных вод от катионов тяжелых и радиоактивных металлов, должны обладать высокой селективностью. Такими сорбентами могут оказаться краун-эфиры, способные образовывать стабильные комплексы с катионами металлов.

Полимерные сорбенты получали в результате радиационной полимеризации 40%-ного водного раствора акриламида в присутствии 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 или 15-краун-5. В процессе гамма-облучения реакционной смеси, содержащей мономер и краун-эфир, происходят одновременно несколько процессов: полимеризация мономера, радиационно-химическое сшивание образующихся полимерных цепей и радиационно-химическая прививка краун-эфира к молекулам полимера. Конечным итогом этого процесса является сшитый набухающий в воде полимер, с которым химически связаны молекулы краун-эфира.

Изучено влияние различных параметров на эффективность сорбции металлов из водных растворов. Показано, что сорбционная способность этих сорбентов резко возрастает при увеличении содержания в них краун-эфиров от 3 до 6 вес.%. При выдерживании сорбентов, содержащих 6 вес.% 15-краун-5 или 18-краун-6, в водном растворе хлорида меди или ацетата свинца соответственно концентрация соли в растворе уменьшается на 3-4 порядка величины. При выдерживании сорбентов на основе 18-краун-6 в растворе, содержащем эквивалентные количества ацетата свинца или сернокислой меди, количество абсорбированной меди не превышало 5% от количества экстрагированного свинца, что свидетельствует о высокой селективности таких сорбентов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 № 0082-2018-0003 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-29-25038_мк.

Исследование микроструктуры Ni-Ce-Zr-O материалов синтезированных в сверхкритической среде методами просвечивающей электронной микроскопии

Ищенко А.В.^{1,2}, Садыков В.А.^{1,2}, Симонов М.Н.^{1,2}, Смаль Е.А.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Одними из перспективных катализаторов углекислотной конверсии метана являются Ni-содержащие оксиды с основе церия и циркония. Смешанные Ce-Zr-O материалы имеют высокую степень подвижности кислорода и обеспечивают высокую дисперсность нанесённого компонента, что способствует снижению спекания и коксообразования в процессе каталитической реакции.

Применение сверхкритических условий в синтезе твердых оксидов позволяет проводить процесс в непрерывных, масштабируемых условиях, в результате чего образуются наночастицы оксидов с контролируемым размером частиц, сложным составом и структурой. Изменения в условиях приготовления катализаторов могут приводить к существенным различиям их физико-химических характеристик. Важную роль в объяснении подобных эффектов играют методы просвечивающей электронной микроскопии.

Катализаторы, полученные в сверхкритическом бутаноле при 400°C (Рисунок 1.б.), обладают более высокой активностью и склонностью к образованию углеродных отложений, чем катализаторы, синтезированные при 480°C (Рисунок 1.а.). Это объясняется повышенной степенью взаимодействия частиц NiO и носителя.

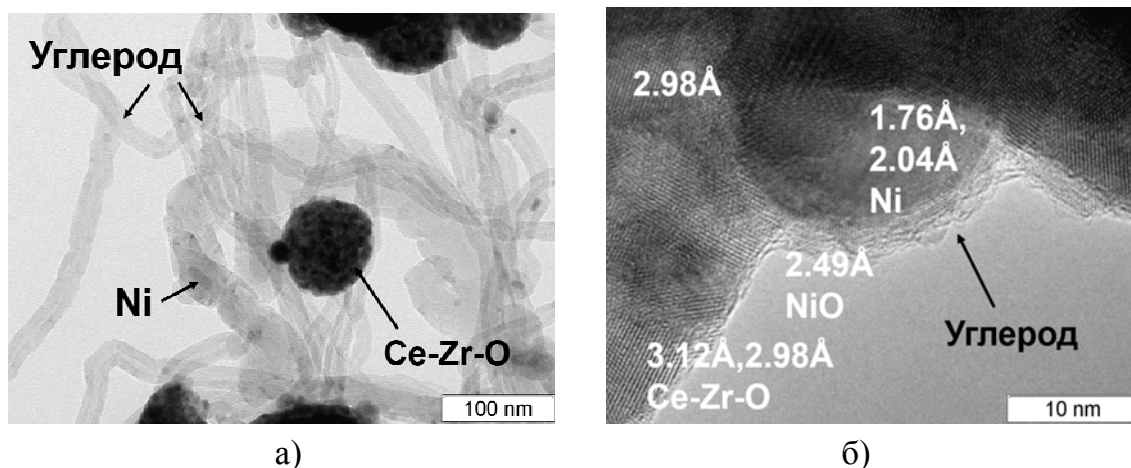


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения углеродных отложений после углекислотной конверсии метана в образцах NiO/Ce-Zr-O, полученных из сверхкритических спиртов при 400°C (а) и при 480°C (б).

Авторы выражают признательность Российскому научному фонду за финансирование работ по синтезу катализаторов в сверхкритической среде и их исследованию (проект № 18-73-10167).

Воспламенение смесей водород - углеводород (C_1 - C_6) – воздух над поверхностью палладия при давлениях 1÷2 атм

*Рубцов Н.М.¹, Виноградов А.Н.², Егоров В.В.³, Калинин А.П.⁴, Родионов А.И.⁵,
Трошин К.Я.⁵, Цветков Г.И.¹, Черныш В.И.¹*

1. Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, г. Черноголовка
2. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
3. Институт космических исследования РАН, г.Москва
4. Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, РАН, г. Москва
5. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Смесеые топлива водород - углеводород привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для производства энергии по двум основным причинам. Первая причина связана с эффективностью смесевого топлива метан-водород, что обуславливает улучшение характеристик устройств сгорания, расширение диапазона их использования и уменьшение выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных смесей в стационарных и мобильных системах. Вторая причина связана с перспективой использования водорода в топливных элементах и устройствах, использующих горение при развитии водородной энергетики. Очевидно, что использование горения заранее перемешанных смесей является одним из перспективных методов выполнения современных требований по ограничению эмиссии NOx при производстве энергии в т.ч. в двигателях внутреннего сгорания. Уменьшение температуры горения, которое обеспечивается при использовании бедных смесей, может значительно уменьшить эмиссию NOx, однако требуются дополнительные исследования, чтобы решить вопросы, препятствующие широкому распространению этой технологии. Данная работа посвящена установлению особенностей горения топлив, содержащих смеси водород - углеводород (C_1 - C_6 , а именно, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14}) над поверхностью палладия при общем давлении 1÷2 атм. Экспериментально показано, что температура предела воспламенения над поверхностью палладия при $P=1.75$ атм, измеренная подходом снизу вверх по температуре, для смесей 30% метан + 70% водород + воздух ($\phi=0.9$, $T=317$ °C и 30% пропан + 70% H_2 + воздух $T=106$ °C) заметно понижается после последующих воспламенений до $T=270$ °C для H_2 – CH_4 - воздух и до $T = 32$ °C для смеси H_2 – C_3H_8 - воздух. Предел воспламенения возвращается к начальному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. имеет место явление гистерезиса. Предел воспламенения смесей 30% (C_2 , C_4 , C_5 , C_6) + 70% H_2 + воздух над поверхностью металлического палладия составляет 25÷35 °C при $P=1.75$; эффект гистерезиса отсутствует.

Воспламенение смесей водород-кислород и водород-метан-кислород нагретыми проволоками при низком давлении

*Рубцов Н.М.¹, Калинин А.П.², Родионов А.И.³, Трошин К.Я.⁴,
Цветков Г.И.¹, Черныш В.И.¹*

1. Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, г. Черноголовка
2. Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, РАН, г. Москва
3. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
4. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Водород представляет собой возобновляемый источник энергии для будущего, продукты горения которого не загрязняют окружающую среду. Однако, широкое использование водорода как горючего требует решения ряда вопросов взрывобезопасности производства, транспортировки и хранения водорода. Одной из наибольших опасностей является случайное воспламенение. Анализируя риск случайного воспламенения в случае неконтролируемой утечки водорода, как это может произойти во время столкновения транспортных средств или поломки трубопровода, можно уверенно назвать наиболее вероятный источник воспламенения - горячую поверхность. Использование водорода как топлива требует способности предсказуемо осуществить его воспламенение. Проблема с заправкой двигателей искрового воспламенения водородом состоит в том, что смесь водород - воздух, входящая в камеру сгорания, способна воспламениться сразу при контакте с горячей поверхностью, например, впускного клапана. В дизельных двигателях с прямым впрыском топлива проблема предварительного воспламенения не возникает. Данная работа посвящена установлению закономерностей воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород при низких давлениях нагретыми проволоками Pd, Pt, нихрома и кантала (фехраля), с целью установления зависимости температуры воспламенения от концентрации топлива и оценки вклада каталитических свойств использованных материалов. В частности, показано, что температуры воспламенения смесей водород – кислород и водород - метан - кислород нагретыми проволоками палладия, платины, нихрома и кантала (фехраля) при общем давлении 40 Торр увеличиваются при уменьшении содержания водорода в смеси. Причем нагретая палладиевая проволока проявляет заметное каталитическое действие. Численный качественный расчёт позволил выявить роль дополнительной реакции разветвления $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ в процессе инициирования воспламенения нагретой проволокой.

Изучение горения смесей водород-воздух и водород-метан-воздух над поверхностью металлического палладия при совместном использовании гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъемки

*Рубцов Н.М.¹, Виноградов А.Н.², Егоров В.В.³, Калинин А.П.⁴,
Родионов А.И.⁵, Трошин К.Я.⁵, Цветков Г.И.¹, Черныш В.И.¹*

1. Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, г. Черноголовка
2. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
3. Институт космических исследования РАН, г.Москва
4. Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, РАН, г. Москва
5. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Известно, что метан и кислород на нагретой платиновой проволоке могут выделить значительное количество тепла в темновой реакции. Интерес к каталитическим процессам окисления и их механизмам постоянно растёт в связи с широкими перспективами применения этой технологии при горении в системах производства электроэнергии, для уменьшения концентрации метана в воздухе; в использовании каталитических конвертеров в транспортных средствах, чтобы уменьшить уровни выбросов вредных газов. Актуален вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических дожигателей. Существует также большой интерес к каталитическому парциальному окислению, приводящему к промежуточным продуктам, которые крайне важны при синтезе целевых промышленных соединений. В настоящее время все большее распространение приобретают дистанционные методы изучения различных процессов. В частности, гиперспектрометр является прибором, который позволяет осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного излучения с получением его спектра в широком диапазоне длин волн. Данная работа посвящена выявлению закономерностей горения водорода и смесей водорода с метаном над металлическим Pd в том числе с использованием оптико-электронного комплекса на основе гиперспектрального сенсора и скоростной цветной киносъёмки. Экспериментально показано, что температура воспламенения смеси 40%Н₂ - воздух над металлическим Pd (70 °С, 1 атм) на ~ 200 °С ниже, чем над поверхностью Pt (260 °С, 1 атм). Кроме того, Pd проволока инициирует воспламенение смесей (Н₂ на 30ч60% + 70ч40%СН₄)_{стехиом} + воздух; Pt проволока того же размера не может зажечь эти смеси до 450 °С. Это означает, что каталитическая активность металлического Pd выше, чем платины.

Особенности биодеструкции изоляции из поливинилхлорида на разных стадиях ее биообрастания колонией микроскопического гриба *Aspergillus niger*

Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А.
ИХФ РАН, г. Москва.

Известно, что изменение прочностных и диэлектрических свойств полимеров при контакте с микроскопическими грибами может обуславливаться основными физическими процессами: адсорбцией продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности материала, сорбцией метаболитов в объеме полимеров и десорбцией из полимерного материала низкомолекулярных компонентов. В экспериментах по воспроизведению характера реальных биоповреждений материалов было обнаружено, что уже в период формирования грибной колонии *Aspergillus niger* на поверхности пластика из ПВХ происходит снижение электрического сопротивления изоляции (R) [1]. При этом оказалось, что обнаруженные изменения свойств обратимы, т.е. при удалении с образцов биомассы и их кондиционирования, контролируемые показатели восстанавливались до исходных значений, что свидетельствует о том, что обуславливающие эти изменения процессы имеют физическую природу и связаны с адсорбционным механизмом влияния среды (метаболитов грибов) на полимеры или с их сорбцией в объеме материала.

При длительном воздействии *Aspergillus niger* (до 10 месяцев) наблюдалось симбатное возрастание электрического сопротивления изоляции и уменьшение содержания в материале пластифицирующей добавки диалкилфталата [2]. При длительном воздействии *Aspergillus niger* на ПВХ доминирующим процессом, приводящим к необратимому изменению R, является перенос (диффузионная десорбция) пластификатора из материала. Обычно такой процесс рассматривают состоящим из двух стадий (областей протекания): 1 – диффузия пластификатора в объеме и 2 – его десорбция с поверхности полимера. Общая скорость диффузионной десорбции пластификатора из материала, а значит возрастания величины R, будет определяться областью протекания процесса. Целью работы было выявить кинетические закономерности биодеструкции изоляции из пластифицированного поливинилхлорида с целью дальнейшего прогноза. Ранее было показано, что изменение R происходит синхронно с фазами роста биомассы на материале. Существенное изменение физических свойств (электрического сопротивления) происходит преимущественно в период максимальной активности микроорганизмов, как продуцентов экзометаболитов.

Была разработана методика прогнозирования технического состояния электропроводов при микробиологическом воздействии на них.

Подтверждено, что при длительном воздействии микроорганизма необратимое повышение электросопротивления ПВХ-пластиката, определяется процессом переноса (диффузионной десорбции) пластификатора

из материала. Скорость этого процесса может лимитироваться диффузией пластификатора в объеме или его десорбцией с поверхности ПВХ - пластика.

Работа выполнена в рамках финансирования Государственного задания ФИЦХФ РАН им. Н.Н.Семенова (AAAA-A17-117040610309-0).

Спектроскопический эффект поляризации молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ Н-связью в нафине

Карелин А.И., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Мембраны Нафiona – H^+ и – NH_4^+ , пластифицированные диметилсульфоксидом (ДМСО), исследованы методом ИК – фурье - спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 50 – 4000 см^{-1} с целью выяснения характера взаимодействия между ионами мембраны и молекулами пластификатора. Установлено, что эффект сильной поляризации молекулы ДМСО водородной связью с H^+ проявляется в виде дублетного расщепления полосы $\nu(\text{S=O})$ одновременно со смещением ее центра на 225 см^{-1} к низким частотам. В то время как поляризация слабой водородной связью с NH_4^+ вызывает смещение максимума этой же полосы $\nu(\text{S=O})$ всего на 25 см^{-1} .

Гибридные композиты антибактериальных препаратов с наночастицами серебра и меди, включенные в желатиновые биополимерные матрицы: низкотемпературный синтез и свойства

Карлова Д.Л.¹, Верная О.И.¹, Нуждина А.В.¹, Шабатин В.П.¹, Семенов А.М.², Шабатина Т.И.¹

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва,

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

В настоящей работе получены наночастицы серебра (боргидридным методом синтеза) и меди (восстановлением хлорида меди гидразина гидратом), проведен низкотемпературный синтез желатиновой биополимерной матрицы, гибридных композитов гентамицина сульфата и диоксида с наночастицами металлов, а затем произведено включение композитов в желатиновую матрицу с размером пор 10-50 мкм.

Полученные наночастицы и системы были охарактеризованы методами РФА, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, ПЭМ, СЭМ, ТГ и ДСК. Кинетические кривые высвобождения гентамицина сульфата из матрицы получены кондуктометрически. Установлено, что криохимически синтезированные нанокompозиты представляют собой наночастицы гентамицина сульфата размером 50-300 нм, на поверхности и внутри которых находятся наночастицы серебра (размером 1-30 нм) и меди (размером 1-5 нм). Полученные гибридные системы оказались активнее к процессам подавления роста *E. coli*, *S. aureus*, чем индивидуальные компоненты. Включение лекарственных композитов в желатиновые биополимерные матрицы не только не оказало влияния на их состав и наблюдаемый эффект синергетического возрастания антибактериальной активности лекарственного препарата и наночастиц металлов, но и обеспечило постепенный выход действующих лекарственных компонентов из широкопористой полимерной матрицы, т.е. пролонгированное действие синтезированных гибридных наносистем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13- 10365.

Сорбционные свойства карбонизированных биополимеров в отношении урана и тория

*Возняковский А.П.¹, Кидалов С.В.², Возняковский А.А.², Карманов А.П.³,
Кочева Л.С.⁴, Рачкова Н.Г.³*

1. ФГУП «НИИСК» им. С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург
2. ФГБУН «ФТИ» им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург
3. ИБ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
4. ИГ Коми НЦ УрО РАН им. Н.П. Юшкина, г. Сыктывкар

В результате техногенной деятельности происходит постепенное загрязнение природных водоемов и почв радиоактивными веществами, в том числе тяжелыми радионуклидами – ураном и торием. В связи с этим поиск путей снижения опасности радиоактивного загрязнения биосферы является весьма актуальным. Для решения этой проблемы чаще всего предлагаются различные варианты сорбции радионуклидов.

Цель настоящей работы – оценка сорбционных свойств углеродных наноматериалов на основе растительных биополимеров в отношении долгоживущих тяжелых радионуклидов (U^{238} и Th^{232}). Синтез сорбентов осуществлен с помощью метода карбонизации органических материалов под воздействием локальных экстремально высоких температур, генерируемых в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-синтеза) [1]. В качестве исходного сырья использовали полимерные материалы растительного происхождения: гидролизный лигнин, технический крахмал и березовую кору.

Установлено, что исследуемые образцы обладают различными показателями сорбции по отношению к радионуклидам, что определяется их химическим составом, а также поверхностно-капиллярными свойствами карбонизированных материалов. Показано, что содержание мобильных (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) и фиксированных форм радионуклидов на исследуемых сорбентах существенно различаются. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности образца карбонизированного лигнина в отношении урана. В отношении тория высокие сорбционные свойства проявляет образец СВ, синтезированный на основе лигноцеллюлозного комплекса коры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект № 18-29-24129 МК,

[1]. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. Self-Propagating High-Temperature Synthesis as a Promising Method for the Utilization of Technical Lignins // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. N. 13. P. 3008-3011.

Конверсия смол газификации древесины в горючий газ методом парциального окисления воздухом

*Кислов В.М.¹, Цветкова Ю.Ю.¹, Глазов С.В.¹, Пилипенко Е.Н.¹,
Салганская М.В.^{1,2}*

1. ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Истощение доступных запасов нефти и природного газа заставляет исследователей искать альтернативные источники энергии. Одним из таких источников может являться биомасса, которая по сравнению с традиционными видами топлив обладает такими преимуществами как возобновляемость и экологичность.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов термической переработки твердых топлив является газификация в режиме фильтрационного горения. Однако этот метод не лишен недостатков: в продуктах газификации имеется высокое содержание жидких продуктов пиролиза (смол), поэтому такой газ нельзя использовать в газопоршневых агрегатах для получения электроэнергии. Целью данной работы являлось исследование конверсии смол газификации древесины в горючий газ методом парциального окисления, а также оценка влияния катализаторов на газификацию древесины и последующую термическую конверсию древесных смол.

Эксперименты проводили на установке, состоящей из газификатора диаметром 115 мм и проточного конвертора смешения диаметром 45 мм.

Экспериментально установлено, что окислительная конверсия продуктов газификации древесины с использованием воздуха позволяет существенно снизить содержание смол в продуктах газификации древесины и повысить общее теплосодержание газообразных продуктов примерно вдвое. Образующийся горючий газ содержал СО до 25% и Н₂ до 3.5%, теплота сгорания газа составляла до 4.3 МДж/м³. Степень конверсии смол в оптимальном режиме составляла 80%, а общий энергетический КПД, рассчитанный по газообразным продуктам конверсии – 55-60%.

Показано, что метод, заключающийся в пропитке древесины катализатором К₂СО₃ и последующей конверсией остаточных количеств смолы, дает примерно те же значения общей степени конверсии смолы, что и вариант без применения катализатора.

Полученные результаты и анализ литературных данных говорят о перспективности дальнейших исследований в направлении использования двустадийного процесса: первая стадия которого – окислительная конверсия, а вторая – конверсия с использованием катализаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания №0089-2019-0018.

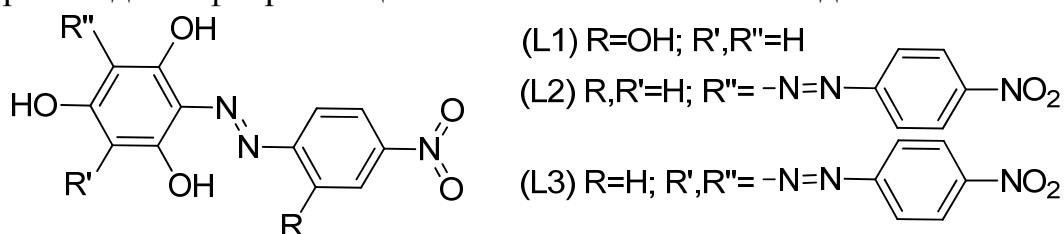
Таутомерные и ионные превращения некоторых азопроизводных флороглюцина

Ковальчукова О.В.^{1,2}, Гусаров Д.С.², Щепилина А.Г.², Рябов М.А.¹, Полянская Н.А.¹

1. Российский университет дружбы народов, г. Москва

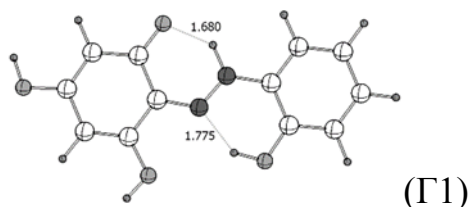
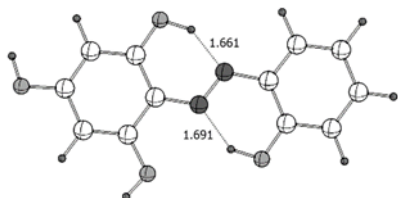
2. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва

В работе установлено геометрическое и электронное строение трех азопроизводных флороглюцина с использованием метода DFT/B3LYP:



Найденные оптимизированные конфигурации проверялись на соответствие критическим условиям.

Показано, что строение молекул определяется двумя факторами: азо-гидразонной таутомерией и характером образующихся в молекулах внутримолекулярных водородных связей (ВВС). Для молекулы L1 наиболее устойчивыми являются азотаутомер A1 и гидразотаутомер Г1, который на 4 кДж/моль менее устойчив, чем таутомер A1:



Для молекул L2 и L3 однозначно энергетически более выгодной является гидразоформа, так как выигрыш в энергии составляет 75 и 99 кДж/моль соответственно, в то время как для молекулы L1 присутствие азо- и гидразотаутомеров практически равновероятно.

Экспериментально записанные электронные спектры поглощения L1 характеризуются длинноволновой полосой в области 440 нм и плечом 400-410 нм, несимметричность которой может указывать на наличие в растворе равновесия азо- и гидразоформ L1. В щелочной среде длинноволновая полоса смещается в длинноволновую область, повышаясь по интенсивности, плечо на коротковолновом склоне полосы исчезает. Такое изменение в спектре характерно для родственных азосоединений и указывает на ионизацию L1 с образованием усредненного аниона.

Рассчитанное положение длинноволновой полосы в электронном спектре L1 удовлетворительно совпадает с экспериментальным результатом, что указывает на достоверность проведенных расчетов.

Сенсорные свойства графена с металлическими наночастицами

Конобеева Н.Н., Кульбина А.С.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Одним из активно развивающихся направлений исследований графеновых материалов являются сенсорные устройства на основе графена. Благодаря высокой подвижности электронов и низком электрическом шуме при комнатной температуре, графен является идеальной матрицей для чувствительного элемента. Адсорбция молекул газа из атмосферы, может проходить по донорному либо акцепторному механизму и приводит к изменению энергетических зон в графене, благодаря чему существенно изменяется его проводимость. Однако графеновая плоскость представляет собой химический инертный материал и для повышения сорбционной емкости в настоящее время используют либо функционализацию различными группами, химически активными по отношению к определенному компоненту атмосферы, либо графеновую плоскость декорируют наночастицами катализирующими реакцию с требуемым компонентом атмосферы.

В данной работе мы исследуем сенсорные свойства гибридной структуры графена с наночастицами меди. Гамильтониан рассматриваемой системы в приближении сильной связи имеет вид:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} C_i^+ C_j + c.c.$$

здесь $C^+(C)$ – операторы рождения/уничтожения электронов, t_{ij} – интеграл перескока [1] между узлом i и j считается ненулевым между ближайшими соседними узлами.

Присутствие атома металла на поверхности графена изменяет гибридизацию π -электронов в непосредственной близости от атома меди, что приводит к изменению интеграла перескока для затронутых участков. Наибольшему влиянию атома металла подвержены связи $C=C$, в которых оба атома C взаимодействуют с атомом Cu , и в меньшей степени связи $C=C$, в которых только один атом C взаимодействует с атомом Cu [2-4].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№2.852.2017/4.6).

1. T.D. Schultz, Quantum Field Theory and the Many-body Problem, Gordon and Breach, 1964.
2. A. Akbari-Sharbat, S. Ezugwu, M. S. Ahmed, M. G. Cottam, and G. Fanchini, Carbon, 2015, 95, 199-207.
3. A. K. Geim, and K. S. Novoselov, Nature materials, 2007, 6, 183.
4. A. Akbari-Sharbat, Defect-Related Magnetic and Electronic Properties of Graphene. Diss. The University of Western Ontario, 2014.

Предельно короткие оптические импульсы в топологических изоляторах Кондо

Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

В последнее время внимание исследователей привлекают новые перспективные материалы - топологические изоляторы. Главной их особенностью является тот факт, что внутри они являются диэлектриками, а снаружи проводят электрический ток [1, 2]. При этом среди них можно выделить группу материалов, для которых характерно сильное взаимодействие между электронами различных оболочек, возникающих за счет их квантового перемешивания. Их называют изоляторами Кондо (ИК) [3].

В данной работе наше внимание будет сосредоточено на исследовании эволюции электромагнитного поля лазерного импульса в изоляторах Кондо, что может найти массу практических приложений. Среди которых, например, разработка гибридных устройств, основанных на эффекте взаимодействия света с электронами ИК.

Гамильтониан рассматриваемой системы в приближении сильной связи имеет вид:

$$E_k = \frac{\varepsilon_c(k) + \varepsilon_f(k)}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_c(k) - \varepsilon_f(k)}{2}\right)^2 + V^2 |d(k)|^2},$$
$$d(k) = (\sin k_x, \sin k_y, \sin k_z),$$
$$\varepsilon_{c,f}(k) = -\frac{t_{c,f}}{6} (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) + \varepsilon_{c,f}$$

где $d(k)$ – вектор в спиновом пространстве, $\varepsilon_{c,f}(k)$ – дисперсия проводимости и f -электронов соответственно, $t_{c,f}$ - интеграл перескока между соседними узлами решетки.

В результате проведенного исследования показано, что двумерный предельно короткий оптический импульс распространяется в ИК с существенным затуханием амплитуды. Наиболее сильное влияние на процесс распространения импульса имеет параметр гибридизации, позволяющий контролировать амплитуду основного импульса и его «хвоста».

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№2.852.2017/4.6).

1. M.Z. Hasan, C.L. Kane, Reviews of Modern Physics, 2010, 82, 3046.
2. C.L. Kane, E.J. Mele, Phys. Rev. Lett., 2005, 95, 146802.
3. G. Aeppli G, Z. Fisk, Comm. Condens. Matter Phys., 1992, 16, 155.

Влияние высокого гидростатического давления, температуры и растворителей на скорость реакций N-фенилмалеинимида с фураном и 2,5-диметилфураном

Корнилов Д.А., Аникин О.В., Шулятьев А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

В последние десятилетия наблюдается значительный рост интереса к производным фурана. Это связано с наличием большого количества природных и биологически активных соединений, содержащих фурановый цикл [1,2], а также с применением производных фурана для разработки новых материалов [3]. Интерес к химии этого гетероцикла стимулируется также доступностью простых фуранов как продуктов переработки биомассы [4].

Ранее было доказано, что фуран (1) и 2,5-диметилфуран (4) вступают в реакции Дильса-Альдера с N-фенилмалеинимидом (2) с образованием аддуктов 3 и 5 соответственно [5] (Схема 1). Однако отсутствовали данные по кинетике и объемным параметрам данных реакций. В данной работе нами определены константы скорости реакций 1+2 и 4+2 в серии растворителей в интервале температур 25-45 °С и давлений 1-1000 бар, рассчитаны значения энтальпии, энтропии, объема активации, энтальпии и объема реакции.

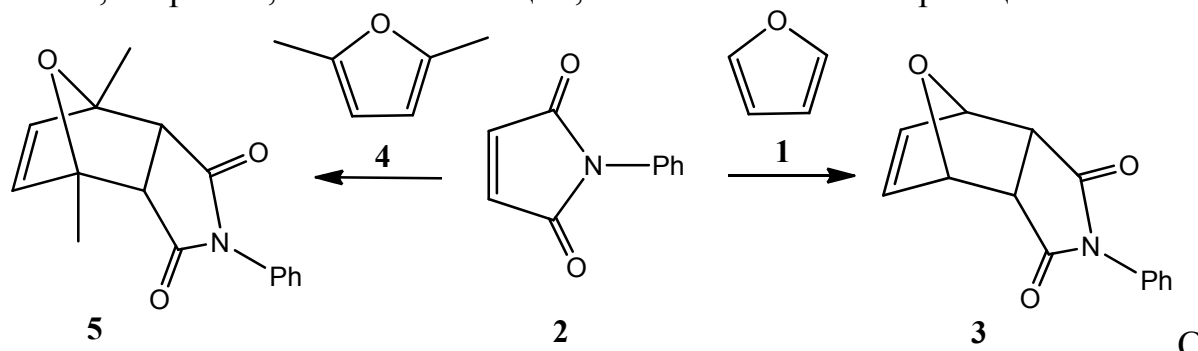


Схема 1. Реакции Дильса-Альдера фурана (1) и 2,5-диметилфурана (4) с N-фенилмалеинимидом (2).

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

[1] M.D. Bel, A.R. Abela, J.D. Ng, C.A. Guerrero. J. Am. Chem. Soc. 2017, **139**, 6819.

[2] S.W. Hansen, M.N. Erichsen, B. Fu, W.E. Bjom-Yoshimoto, B. Abrahamsen, J.C. Hansen, A.A. Jensen, L. Bunch. J. Med. Chem. 2016, **59**, 8757.

[3] A. Gandini, T.M. Lacerda, A.J. Carvalho, E. Trovatti. Chem. Rev. 2016, **116**, 1637.

[4] B. Liu, Z. Zhang. ChemSusChem. 2016, **9**, 2015.

[5] M.V. Gil, V. Luque-Agudo, E. Roman, J.A. Serrano. Synlett, 2014, **25**, 2179.

Кинетический фазовый переход в решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции

Коробов А. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

При изучении маленьких островков (кластеров) нанесенных катализаторов необходимо принимать во внимание их лабильность. Учет (согласованного) движения атомов островка сопряжен со значительными трудностями. В этом контексте предложена и изучена кинетическим методом Монте Карло простая решеточная модель, демонстрирующая несколько режимов таких движений.

Нанесенный металлический островок изначально каталитически неактивен. Каталитической активностью обладают только однократно координированные атомы металла, которые образуются в результате взаимного отталкивания комплексов $Me-A$ по мере увеличения степени покрытия островка дипольными молекулами реагента A . Молекулы A могут адсорбироваться в любом месте поверхности, но предпочитают адсорбцию на островке. Компактный островок при этом постепенно разворачивается. При удалении адсорбата атомы Me вновь образуют компактные структуры; дезинтеграция островка невозможна.

О результатах многократных повторных расчетов при одном и том же наборе параметров удобно говорить как о наборе реплик, т.е. множестве идентичных островков. Одна из особенностей модели - возможность внезапного отравления островка после некоторого времени стационарной работы. В терминах реплик она характеризуется долей отравленных островков Q . Изменение кинетического поведения каталитической системы интерпретируются как кинетические фазовые переходы между тремя областями, выделяемыми по значениям tgQ : в точности ноль в области без отравлений, ненулевые значения в области с частичным отравлением, практически нулевые значения в области с почти полным отравлением. (Полного отравления для малых островков расчеты не дают вследствие влияния флуктуаций, а существенно большие размеры не столь интересны в плане изменения формы). В терминах единичного островка это области стабильной работы, нестабильной работы и пренебрежимо малой производительности соответственно.

Двумерные разбиения Пуассона-Вороного на квадратных решетках: масштабируемые линейные характеристики

Коробов А. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

В каждой случайности есть своя закономерность; не исключение и случайные мозаики, широко используемые при моделировании различных процессов, протекающих по универсальному механизму образования, роста и столкновения зародышей; в том числе в физике и химии поверхности. Представлены результаты, полученные для дискретных планарных мозаик с метрикой (М) $\text{dist} = |\Delta x| + |\Delta y|$, построенных на квадратных решетках непосредственно путем выращивания зародышей. Линейны четыре масштабируемые характеристики: площадь случайных ячеек, периметр случайных ячеек, площадь полных концентрических поясов и координаты максимумов кинетических кривых - в зависимости от числа сторон v .

Эта линейность имеет два корня: линейная скорость роста зародышей и линейная зависимость для расстояний между зародышами, определяемая метрикой. Вторая является единственной из обсуждаемых линейных зависимостей, которая не имеет отношения к закону роста; она определяется только взаимным расположением зародышей. Закон роста вступает в игру при переходе к соответствующим линейным зависимостям для подмножеств v -угольников: образование v -угольника с конкретным значением v определяется как взаимным расположением соседей, так и законом их роста. Взаимосвязь проще всего понять для площади полных концентрических поясов, что объясняет интерес к этой характеристике в данном контексте. В этом случае линейный рост не нарушается столкновениями зародышей, то есть его вклад в общую картину очевиден. Другая составляющая, время первого столкновения, определяется для каждого зародыша расстоянием до ближайшего соседа.

Далее логично перейти к кинетическим кривым. Их максимумы определяются столкновениями растущих зародышей со вторыми ближайшими соседями. Абсциссы и ординаты максимумов линейно зависят от v , несмотря на то, что неограниченный рост нарушается после первого столкновения. Наконец, линейность сохраняется для площади и периметра, хотя обе эти характеристики учитывают все случайные зарождения и столкновения. Подчеркнем, что при этом линейность не выполняется для длин отдельных ребер, но может быть восстановлена их нормировкой на процент Габриеловых ребер (характеристика существует только в дискретном варианте). Это интересная иллюстрация того, как закономерность пробивается сквозь случайность.

Синтез наночастиц коллоидного золота для биомедицинского применения

Королев Д.В.^{1,3}, Афонин М.В.¹, Шульмейстер Г.А.¹, Гареев К.Г.²

¹СЗФМИЦ им. В. А. Алмазова Минздрава России, Санкт-Петербург

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

³ПСПбГМУ им. И.П. Павлова Минздрава России, Санкт-Петербург

Направленная доставка лекарственных препаратов позволяет уменьшить выраженность побочных эффектов препаратов и увеличить терапевтический эффект. Основанная на ней тераностика, сочетающая в себе таргетную терапию с ранней диагностикой заболеваний может базироваться на наноразмерных носителях. Удобными для этих целей являются наночастицы золота, отличающиеся своими инертными химическими свойствами и оптическими физическими [1,2]. В работе проведен синтез наночастиц коллоидного золота узкой фракции и исследованы физико-химические свойства.

Для синтеза прекурсора — тетрахлораурата водорода в круглодонную колбу, емкостью 250 мл помещали 0,5 г аморфного золота и заливали царской водкой в количестве 25 мл (18,75 мл HCl + 6,25 мл HNO₃) разбавленной 25 мл дистиллированной воды. Золото растворялось в течение 10 минут. Затем полученный раствор упаривали до состояния влажной соли, отгоняя жидкую фракцию. Затем заливали 25 мл 20% соляной кислоты и снова упаривали. Полученный раствор заливали 10 мл дистиллированной воды и снова упаривали. Раствор тетрахлораурата водорода доводили дистиллированной водой до концентрации 40 мг на 100 мл H₂O. К ним приливали при перемешивании 10 мл 1% водного раствора цитрата натрия. Раствор доводили до кипения и кипятили с обратным холодильником до развития синей, затем малиновой окраски и по окончании реакции еще 10 минут.

Полученный концентрат раствора наночастиц разбавляли дистиллированной водой 1:3 и пропускали через центрифужные фильтры Vivaspin 6 с размером пор 1000,000 кДа и 0,2 мкм (Sartorius, Germany) с материалом мембраны ПЭС. Наночастицы проходят через мембранный фильтр 1000,000 кДа. При этом лишь небольшая часть проходит через фильтр 200 нм. Возможно, это связано с материалом мембраны. Коллоидный раствор был абсолютно устойчив во времени и не менял своих свойств.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии полученные на приборе JEM-2010 (JEOL, Tokyo, Japan) показали наличие наночастиц золота размером от 20 до 80 нанометров.

Средний гидродинамический диаметр, определенный на приборе MasterSizer 3000 (Malvern, UK), составил 160 нм.

Литература

1. Н. С. Марченков, Н. В. Марченко. Наночастицы золота и их применение для тераностики заболеваний человека // Медицинская физика, 2014, № 4. — С. 64-77.

2. Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунологии // Успехи химии, 2007, № 76 (2). — С. 199-213.

Синтез и характеристика полимеров на основе (2E)-3-(4-гидрокси-3-метокси)-2-фенилпропеновой кислоты

Кочева Л.С.¹, Карманов А.П.²

1. ИГ Коми НЦ УрО РАН им. Н.П. Юшкина, г. Сыктывкар

2. ИБ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

В настоящее время активно развиваются исследования, направленные на синтез биоразлагаемых полимеров с использованием различных ферментов, в том числе оксидоредуктаз. В ряде работ сообщается о применении ферментов пероксидазы хрена и сои, а также лактазы для получения полимеров фенольного типа. Продолжается поиск новых природных соединений, на основе которых возможен ферментативный синтез биоразлагаемых полимеров для использования в сельском хозяйстве и медицине. Одним из перспективных соединений следует считать (2E)-3-(4-гидрокси-3-метокси)-2-фенилпропеновую (феруловую) кислоту.

Проведено исследование химической структуры и поверхностных свойств полимеров, синтезированных методом ферментативной дегидрополимеризации феруловой кислоты, а также кониферилового спирта. Синтез полимеров в системе пероксидаза – пероксид водорода – мономер проведен при различных расходах ферментативного комплекса.

Установлено, что синтезированные полиферуловые кислоты имеют практически одинаковый элементный состав, но отличаются, согласно данным ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии, по количественному содержанию фенольных и карбоксильных групп. Проведено исследование адсорбционной способности синтезированных полимеров в отношении микотоксина зеараленона и установлены характеристики площади поверхности и капиллярно-пористой структуры, в том числе удельная площадь образцов по Брунауэру-Эммету-Теллеру. Рассмотрена взаимосвязь между показателями, характеризующими количество различных функциональных групп и показателями адсорбции–десорбции. Рассчитаны количественные характеристики тесноты корреляционной связи в рамках статистической гипотезы о линейной зависимости между различными переменными и установлены параметры уравнения регрессии, коэффициенты корреляции *R* и среднеквадратичные погрешности. Анализ полученных данных свидетельствует о ключевой роли механизмов хемосорбции, тогда как вклад физических явлений, связанных с поверхностными свойствами полимеров, не является существенным. Показано, что наиболее высокими показателями адсорбции характеризуется полимер, синтезированный из кониферилового спирта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект № 18-29-24129 мк.

О молекулярном допировании сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом производными порфирина

В.В. Кочервинский¹, М.А. Градова², О.В. Градов², Д.А. Киселев³

¹Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

³НИТУ «МИСиС», Москва

Допирование полимерной матрицы производными тетрафенилпорфирина (ТРР) осуществляли кристаллизацией из общего для сополимера и красителя растворителя. Выбранные полимеры относятся к классу гибкоцепных с низкой температурой стеклования, за счет чего их аморфная фаза при комнатной температуре имеет жидкоподобную динамику. Был выбран сополимер, где сомономер ГФП имеет объемную $-\text{CF}_3$ группу, которая снижает кристалличность пленки и уменьшает плотность упаковки аморфной фазы, благоприятствующей локализации в ней объемных молекул красителя. За структурообразованием в пленках следили по спектрам поглощения и люминесценции, а также путем регистрации поверхностного потенциала пленки по методу Кельвин-пробы. Было обнаружено, что полимерная матрица по сравнению с ацетоновым раствором изменяет положение полос поглощения и флуоресценции порфиринов. Показано, что во всех допированных пленках наблюдается снижение экстинкции и уширение полос на спектрах поглощения, а также значительное тушение флуоресценции, что является следствием повышенной вероятности межмолекулярного взаимодействия между сближенными макроциклами в пределах аморфной фазы. Также было показано, что со временем при хранении в пленках изменяется соотношение компонент, отвечающих за разные агрегационные формы красителя. Это мы относим проявлению жидкоподобной динамики аморфной фазы, где локализуются молекулы допанта. Для свободного основания ТРР также наблюдалось образование дикатионной формы за счет присоединения двух протонов основными атомами азота в ядре макроцикла. Данный процесс является полностью обратимым и исходная нейтральная форма красителя в пленке восстанавливается при повышении pH. Исследование электрических свойств показывает, что введение в полимерную пленку ТРР сопровождается также существенным повышением проводимости. Методом Кельвин пробы было обнаружено, что при кристаллизации сополимера в смеси α - и γ -фаз вводимые молекулы ТРР агрегируются в сферические области микронных размеров.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-00493).

Золь-гель синтез и люминесцентные свойства LaBWO_6 : Yb,Er.

Крутько В.А.¹, Комова М.Г.¹, Поминова Д.В.²

1. Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

2. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва

Боратовольфрамат LaBWO_6 со структурной формулой $\text{La}(\text{BO}_2)(\text{WO}_4)$ принадлежит семейству LnBWO_6 (Ln- La,Pr,Nd), кристаллизующихся в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1$). В основном, LaBWO_6 используется в качестве матрицы для создания красных люминофоров для светодиодов. Для этого в состав матрицы вводят ионы Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и др. [1,2].

Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие возбуждающее ИК излучение в видимое, вызывают интерес благодаря их возможному применению в солнечных батареях, для получения 3D многоцветных дисплеев, термодатчиков, активных элементов лазеров, а также в медицинской практике. В данной работе впервые показана возможность создания ап-конверсионных люминофоров на основе LaBWO_6 . Для этого получены $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$, содержащие пары активных ионов Yb^{3+} - Er^{3+} , и исследованы их люминесцентные свойства. Синтез проводился твердофазным взаимодействием исходных реагентов (Ln_2O_3 , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), а также золь-гель методом (Печини) с последующим отжигом прекурсоров. В Печини синтезе в качестве комплексообразователя использовали лимонную кислоту, а маннит – в качестве полимеризующего агента.

Полученные материалы исследованы методами РФА, ДТА, электронной микроскопии. Зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ при возбуждении лазером ближнего ИК диапазона (974 нм), получены значения энергетического выхода $\text{Wen},\%$ и соотношения интенсивностей красной и зеленой составляющих спектра ап-конверсионной люминесценции. В работе обсуждается влияние метода синтеза на свойства люминофоров. Получены SEM микрофотографии LaBWO_6 : Yb,Er высокого разрешения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-08-01206). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. B. Lia, X. Huanga, H. Guoa, Y. Zengb Energy transfer and tunable photoluminescence of LaBWO_6 : Tb^{3+} , Eu^{3+} phosphors for near-UV white LEDs. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.003>
2. F.B.Xiong, H.F.Lin, Z.Ma, W.Z.Zhu et al. Luminescence properties of a novel red-emitting phosphor LaBMO_6 : Pr^{3+} (M = W, Mo). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.03.002

Комплексообразование гомологического ряда имидазолсодержащих амфифилов с природным полианионом – бычьим сывороточным альбумином

*Кузнецова Д.А., Габдрахманов Д.Р., Ахтямова Л.Р., Лукашенко С.С.,
Захарова Л.Я.*

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

Контроль конформационного состояния белковых структур имеет большое значение для медицины и фармакологии. В связи с этим, представляют интерес системы ПАВ/белок, причем введение амфифильной компоненты способно как стабилизировать структуру белка, так и денатурировать полипептиды. Однако нельзя заведомо определить какой из этих процессов будет протекать, поэтому необходимо изучение новых систем и выявление закономерностей.

Поэтому в рамках данной работы различными физико-химическими методами (тензиометрия, спектрофотометрия, флуоресцентная спектроскопия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, трансмиссионная электронная микроскопия) изучена способность к комплексообразованию с бычьим сывороточным альбумином (БСА) для амфифилов с имидазольной головной группой и различной длиной углеводородного радикала (ИА- n , где $n=10, 12, 14, 16, 18$).

Показано, что добавление БСА к ПАВ приводит к выраженному синергетическому эффекту и способно значительно снижать пороги агрегации вплоть до 45 раз (в случае ИА-12(ОН)). Размеры комплексов ПАВ/БСА для всех ПАВ во всем диапазоне концентраций остаются постоянными и определяются размером полипептида. Выявлено, что данные амфифилы не оказывают денатурирующего действия на белковые структуры. Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что связывание компонентов происходит преимущественно по триптофановому аминокислотному остатку, и основными силами при формировании комплексов ПАВ/белок для всех гомологов являются гидрофобные взаимодействия. Выявлено, что комплексы ПАВ/БСА обладают более выраженным солюбилизационным действием, в отличие от индивидуальных мицелл имидазольных ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00144).

Влияние условий восстановления нанесенных сульфидных катализаторов на их активность в реакции деоксигенации стеариновой кислоты

Кузнецов П.С.
ИНХС РАН, Москва

В последние годы сохраняется устойчивый интерес к использованию возобновляемых и вторичных сырьевых ресурсов для получения ценных химических продуктов. Развитие данного направления в первую очередь было связано с получением углеводородов топливного состава. В частности, одним из наиболее перспективных процессов является переработка триглицеридов жирных кислот при помощи реакции деоксигенации. Более глубокое изучение данного процесса показало, что помимо биотоплив можно получать такие ценные соединения, как высшие олефины, использующиеся в качестве сырья для получения ПАВ, масел и др. На данный момент получение олефинов C_{10} - C_{20} это сложный, многостадийный процесс переработки нефти с невысокими выходами целевых продуктов. Поэтому получение высших олефинов путем переработки вторичного и возобновляемого сырья является весьма перспективным.

В настоящей работе проводилось исследование по влиянию времени восстановления нанесенных металл-сульфидных катализаторов на выход высших олефинов при декарбонилировании стеариновой кислоты, температура восстановления составляла 400°C при давлении водорода 10 атм. В качестве прекурсоров были испытаны сульфаты Ni, Co, Fe, Cu, нанесенных на γ - Al_2O_3 методом пропитки. Количество металла в пересчете на носитель составляло 5, 10%. Эксперименты проводили в автоклаве при давлении водорода 15 атм и температуре 350°C.

Результаты исследований показали, что по активности при 3-х часовом восстановлении водородом катализаторы располагаются в следующем порядке: $Ni > Co > Fe > Cu$, выходы по гептадеценам составили 50.4, 42.7, 29.4 и 3.1% соответственно. Для катализаторов на основе Ni и Co были проведены эксперименты с временем восстановления 1-15 часов. Катализаторы были исследованы физико-химическими методами – РФА, ПЭМ и РФЭС. Для Ni и Co обнаружены сульфиды Ni_3S_2 и Co_9S_8 , образующиеся в ходе восстановления, возможно, определяющие их эффективность в реакции декарбонилирования. С увеличением времени восстановления выходы по олефинам C_{17} начинают снижаться на 10-14% за счет уноса серы с поверхности катализатора (РФЭС) и уменьшения общего количества сульфидов. Оптимальное время восстановления составило 1-3 часа, максимальный выход по олефинам 55%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Электрореологических жидкости на основе биоразлагаемых материалов

*Кузнецов Н.М.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Бакиров А.В.^{1,2}, Богданова О.И.^{1,2},
Истомина А.П.^{1,3}, Чвалун С.Н.^{1,2}*

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

³РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Дисперсные системы, состоящие из легкополяризуемых частиц в диэлектрической среде способны изменять свои вязко-эластические свойства под действием электрического поля. Такое изменение называют электрореологическим эффектом, а материалы электрореологическими жидкостями (ЭРЖ). Быстрый и обратимый отклик ЭРЖ на прикладываемое напряжение позволяет отнести их к классу умных материалов. Электрореологический эффект достигается за счет поляризации частиц дисперсной фазы с образованием протяженных пространственных цепочек наполнителя под действием электрического поля. На величину электрореологического эффекта влияет природа и свойства не только наполнителя, но также и дисперсионной среды.

Одним из направлений современной электрореологии является создание низкоконтентированных ЭРЖ, в которых наблюдается более контрастный переход от ньютоновской жидкости к упругому поведению, что также повышает экономическую целесообразность разрабатываемых материалов за счет низкой концентрации частиц дисперсной фазы. Использование наполнителей и дисперсионной среды, не оказывающих негативного и разрушающего воздействия на окружающую среду, является чрезвычайно важным в ключе парадигмы создания природоподобных материалов и восстановления баланса между биосферой и техносферой, и является актуальной задачей на сегодняшний день.

Полимерные частицы, в особенности биосовместимые и биоразлагаемые, являются перспективными наполнителями с точки зрения «зеленой» химии и для создания экологически безопасных материалов. В работе исследованы ЭРЖ, наполненные пористыми полимерными частицами из полилактида и хитозана. В качестве дисперсионной среды использовали масла как синтетического, так и природного происхождения. В работе показаны зависимости электрореологического эффекта от природы и концентрации дисперсной фазы, напряженности электрического поля, а также природы дисперсионной среды. Исследованы процессы структурной организации частиц в различных дисперсионных средах. Показано качественно различное поведение жидкостей, наполненных частицами хитозана и полилактида.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 19-33-70023 мол_a_мос.

Структура электрореологических жидкостей, наполненных слоистыми природными глинами

Кузнецов Н.М.¹, Бакиров А.В.^{1,2}, Столярова Д.Ю.^{1,2}, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – яркий пример «умных» материалов [1]. Такие жидкости способны быстро и обратимо менять свое реологическое поведение под действием электрического поля. Обычно, ЭРЖ – суспензии полупроводниковых микро- или наночастиц в жидкой среде, обладающей низкой диэлектрической проницаемостью. Принцип работы таких жидкостей заключается в быстрой поляризации частиц под действием электрического поля и их смещением с образованием прочной перколяционной структуры. Большой интерес в качестве наполнителя представляют частицы в высоком характеристическом отношении. Такие наполнители могут образовать сетку взаимодействующих частиц при концентрации менее 5 масс.%. Природные глины, такие как монтмориллонит и галлуазит – интересный пример подобных наполнителей [2,3]. Удивительно, что структурная организация индивидуальных частиц наполнителя в ЭРЖ без и под действием электрического поля до сих пор слабо изучена.

Методом рассеяния рентгеновских лучей в работе изучены процессы ориентации частиц наполнителя в ЭРЖ под действием электрического поля. В качестве наполнителей использовали природные алюмосиликаты различной морфологии – различные модифицированные монтмориллониты и галлуазит. В качестве дисперсионной среды использовали промышленное силиконовое масло ПМС 100. Ориентацию частиц наполнителя под действием электрического поля оценивали по изменению интенсивности рассеяния малоуглового рефлекса, который соответствует рассеянию на упорядоченной слоевой упаковке алюмосиликатных листов. Зависимость степени ориентации частиц от концентрации наполнителя и напряженности электрического поля анализировали по данным азимутального распределения интенсивности рассеяния малоуглового рефлекса. В работе также обсуждаются особенности структурной организации частиц в зависимости от типа наполнителя, его модификации и морфологии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00078 А.

[1] Yoon C.M. et al. ACS Nano, 11, (2017), 9789.

[2] Stolyarova D.Yu. et al. J. Appl. Polym. Sci., 135, (2018), 46614.

[3] Kuznetsov N.M. et al. Express Polym Lett., 12, (2018), 958.

Сравнительное ИК спектральное исследование реакций монооксида углерода с порфиринами железа и кобальта в аргоновой матрице

Мартirosян Г. Г., Адонц О. В., Оганесян Г. Ш., Куртикян Т. С.

Центр исследования строения молекул (ЦИСМ) Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии АН РА, Азатутян 26, 0014, Ереван, Армения

Исследования реакций простых двухатомных молекул-рецепторов с металлопорфиринами и родственными соединениями имеют давнюю историю и представляют особый интерес для выяснения механизмов большого числа важнейших биологических процессов с участием координированных природными белками O_2 , NO и CO . В качестве моделей природного гемоглобина широко и успешно используются синтетические порфириновые комплексы железа и кобальта - $Fe(II)(TPP)$ и $Co(II)(TPP)$ (TPP - мезо-тетрафенилпорфиригато дианион). Комплексы порфиринов Fe с CO хорошо изучены, однако до сих пор имеются крайне ограниченные данные относительно порфириновых комплексов Co , содержащих координированный CO .

Образование $Fe(TPP)(CO)$ и $Fe(TPP)(CO)_2$ при комнатной температуре и в матрице Ar при 15 К неопровержимо доказано методом ИК- спектроскопии с использованием изотопа ^{13}CO . В то же время, данные ЭПР свидетельствуют, что даже при 90 К существует только лишь моно-карбонильный комплекс Co -порфирина - $Co(TPP)(CO)$. Позже, с использованием ИК и Раман спектроскопии сообщалось, что при 15 К в матрице Ar образуется и дикарбонильный комплекс $Co(TPP)(CO)_2$.

ИК-спектроскопия предоставляет уникальный инструмент для определения количества субъединиц CO (или других двухатомных молекул) в металлопорфинах, заключающийся в использовании эквимольной смеси изотопов.

В данной работе, методом ИК спектроскопии с использованием CO , $C^{18}O$ и их эквимольной смеси ($CO + C^{18}O$) убедительно показано, что в матрице Ar при 15 К образуется лишь монокарбонильный комплекс $Co(TPP)(CO)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения (Грант № 18T-1D242).

Гидрирование фурфурола в различных средах в присутствии гетерогенных катализаторов

*Кутлугильдина К.Р.¹, Жарова П.А.¹, Эзжеленко Д.И.², Николаев С.А.^{1,2},
Чистяков А.В.¹*

¹ ИНХС РАН, Москва

² МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Проведен скрининг активности монометаллических катализаторов на основе гамма оксида алюминия, модифицированного металлами триады железа, медью, золотом и платиной. Установлено, что при пониженной температуре 70 °С наибольшую активность и селективность в гидрировании фурфурола в фуриловый спирт проявляет Ni/Al₂O₃ катализатор. При повышенных температурах наибольшую активность и селективность демонстрирует Pt/Al₂O₃ катализатор.

Изучение влияния природы носителя на параметры процесса гидрирования фурфурола позволили установить, что оксид кремния не является перспективным носителем для катализатора, т.к. в его присутствии достигается максимальный выход продуктов осмоления фурфурола. При использовании в качестве разбавителя фурфурола алифатических спиртов наибольшую селективность в образовании фурилового спирта, достигающую 96 % проявляют катализаторы на основе сибунита. Катализаторы на основе гамма оксида алюминия наиболее активны в превращении фурфурола, однако, при использовании в качестве разбавителя алифатических спиртов C₂-C₄ основным продуктом превращения являются соответствующие ацетали фурфурола.

Варьирование количества нанесенного компонента показало, что наиболее заметный эффект достигается в катализаторах на основе гамма оксида алюминия. При увеличении доли нанесенной платины с 0,5 до 1 мас.% увеличивается конверсия фурфурола в 1,5 раза и селективность образования фурилового спирта увеличивается на 20%.

Изучение влияния природы спирта-разбавителя фурфурола на показатели процесса гидрирования показали, что в ряду этанол-пропанол-бутанол варьирование растворителя мало влияет на селективность реакции, а основным продуктом превращения фурфурола являются ацетали фурфурола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10216)

Изучение донорно-акцепторных взаимодействий производных 1,2,4-триазола методом ИК спектроскопии

Муллоев Н.У.¹, Лаврик Н.Л.², Ходиев М.Х.¹

1. Таджикский национальный университет, Душанбе

2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Одной из важнейших задач современной фармацевтической химии является поиск новых высокоэффективных и не токсичных биологически активных соединений. Отличительной особенностью современного поиска лекарств является широкое использование продуктов химического синтеза различного класса соединений.

Среди продуктов химического синтеза значительный интерес представляют производные триазола, которые обладают широким спектром фармакологического действия. Наличие обширного материала по химии и биологическому действию производных 1,2,4-триазола позволяет рассматривать их как один из наиболее перспективных классов биологически активных соединений с широким спектром действия. В связи с актуальностью применения производных 1,2,4-триазола представляет интерес изучение его протонодонорной и протоноакцепторной способности к самоассоциации в зависимости от заместителей в пятичленном кольце. Протонодонорная и протоноакцепторная способность молекул зависит от их геометрической и электронной структуры, т.е., в конечном счёте от природы и количества введённых структурных элементов. Сведения о донорно-акцепторных взаимодействиях производных 1,2,4-триазола отсутствуют.

В настоящей работе методом ИК спектроскопии было установлено, что протонодонорная и протоноакцепторная способности молекул производных триазола меняются в следующей последовательности: 1,2,3-бензотриазол > 1,2,4-триазол > 1,2,4-триазол-тиол-5 > 3-метил-1,2,4-триазол-тиол-5. Такое заключение было сделано на основании анализа величин первых моментов спектров поглощения в спектральном диапазоне 3200 – 3600 см⁻¹. Полученные данные непротиворечиво интерпретируются в рамках общепринятых представлений о влиянии отрицательного и положительного мезомерного и индукционного эффектов на распределение равновесной электронной плотности в молекуле.

Кросс-конденсация ванилина и ацетона в присутствии медьсодержащих катализаторов

Левин И.С., Жарова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Дегидрозингерон является структурным аналогом широко-используемого антиоксиданта куркумина. Дегидрозингерон выделяют из корней имбиря, он является природным биоактивным веществом, антиоксидантом, обладает противомикробным и противовоспалительным действием [1]. Поскольку куркумин обладает слабой биодоступностью и фармакинетической нестабильностью, дегидрозингерон представляется перспективным субстратом для лекарственных препаратов с улучшенными фармакокинетическими и фармакологическими свойствами. В настоящее время синтез дегидрозингерона представляет собой трудоёмкий двухстадийный процесс с использованием такого токсичного реагента, как соляная кислота [2]. Таким образом, актуальным представляется разработка более простого и эффективного процесса, а также поиск селективных гетерогенных каталитических систем.

Изучены закономерности конденсации ванилина и ацетона в присутствии ряда катализаторов на основе оксида циркония и гамма-оксида алюминия, модифицированных соединениями магния и бария, а также на основе гамма оксида алюминия, модифицированного Cu-M (где M- Pd, Fe, Ni, Co). Определены оптимальные условия проведения процесса: 180°C, при проведении реакции в стационарном режиме, в атмосфере аргона (1 атм), при мольном соотношении реагентов ацетон:ванилин 15:1. Впервые проведен систематический анализ активности нанесенных биметаллических катализаторов Cu-M (где M – металлы триады железа) в данной реакции и продемонстрировано, что добавка никеля к меди позволяет при повышенной температуре достигать 100% селективности образования дегидрозингерона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01068.

[1] Hampannavar G. A. et al. An appraisal on recent medicinal perspective of curcumin degradant: Dehydrozingerone (DZG) //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2016. – Т. 24. – №. 4. – С. 501-520.

[2] Kubra I. R. et al. Structure-function activity of dehydrozingerone and its derivatives as antioxidant and antimicrobial compounds //Journal of food science and technology. – 2014. – Т. 51. – №. 2. – С. 245-255.

Определение состава наноразмерных каталитических Fe-содержащих суспензий методом рентгеновского фазового анализа

Левин И.С.¹, Дементьева О.С.¹, Шамсуллин А.И.²

¹ИНХС РАН, Москва

²ПАО «Татнефть», Альметьевск

В настоящее время все больший научный и прикладной интерес вызывают химические процессы, реализованные в присутствии наноразмерных каталитических систем. Малый размер частиц таких катализаторов обеспечивает большую площадь поверхности активной фазы контакта, и, как следствие, способствует повышению удельной активности каталитической системы. В связи с этим проведение исследований, посвященных физико-химическому и структурному описанию наноразмерных каталитических систем, активных в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша, представляется весьма актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка методики определения качественного и количественного фазового состава каталитических систем на основе наноразмерных железосодержащих частиц, взвешенных в углеводородной среде, активных в синтезе Фишера-Тропша. Следует отметить, что наносуспендированное состояние исследованных систем в среде парафина П-2 затрудняет изучение их состава и структуры традиционными методами с использованием стандартной пробоподготовки.

В качестве метода исследования выступила рентгеновская дифрактометрия. Экспериментальные дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского источника Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (линейный фокус, длина волны характеристического $K\alpha$ -излучения $\lambda=0,1542$ нм, режим работы источника 50кВ-160мА). Использование графитового монохроматора на отраженном от образца рентгеновском пучке позволило исключить вклад от флуоресценции атомов железа из итоговой картины рассеяния.

Применение метода внутреннего стандарта (метода добавок) позволило оценить весовое содержание фаз оксидов и карбидов железа в исследованных образцах суспензий. В качестве стандарта выступал порошок оксида церия, который добавлялся в суспензии в долях от 2,5 до 15 вес.%. Оценивались соотношения интенсивностей наиболее интенсивных дифракционных пиков обнаруженных в суспензиях железосодержащих фаз и пиков оксида церия, по которым затем строились градуировочные прямые.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168).

Инаktivация бактерий при фототермической генерации ударных акустических волн в растворах

*Летута С.Н., Алиджанов Э.К., Ишемгулов А.Т.,
Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н.*

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

Количество штаммов, вырабатывающих устойчивость к действию традиционных антимикробных препаратов, ежегодно увеличивается [см. обзор 1 и приведенные там ссылки]. Поэтому требуется непрерывно разрабатывать новые или модернизировать существующие неинвазивные и нетоксичные противомикробные стратегии.

Эффективный способ воздействия на живые микроорганизмы - фотодинамическая обработка. В настоящее время установлены основные механизмы фотодинамического действия (ФДД) и определена роль в них активных форм кислорода. Однако поиск путей модификации фотодинамического воздействия на микроорганизмы продолжается. Одна из возможных модификаций ФДД – переход от непрерывного низкоинтенсивного возбуждения фотосенсибилизаторов (ФС) к их возбуждению мощными импульсами наносекундной длительности. Перспективы повышения эффективности инаktivации микроорганизмов при таком возбуждении связаны с физико-химическими процессами в среде, инициированными релаксацией высоковозбужденных электронных состояний (ВВЭС) молекул ФС. В перечне таких процессов - безызлучательный перенос энергии с ВВЭС ФС на окружение, фотохимические реакции и фототермическая сенсibilизация.

В настоящей работе представлены результаты исследования фототермически сенсibilизированной инаktivации бактерий *Escherichia coli* (штамм K12TG1) и *Bacillus subtilis* (штамм 534) при безызлучательной релаксации ВВЭС сенсibilизаторов. В качестве сенсibilизаторов использовались ксантеновые красители и фотодинамически неактивный родамин 6G. Высоковозбужденные состояния ФС заселялись методом двухквантового ступенчатого возбуждения через нижние электронно-возбужденные уровни. Возбуждение производилось излучением второй гармоники импульсно-периодического лазера на YAG:Nd. Обсуждается механизм необратимого механического повреждения живых клеток ударными волнами, возникающими при формировании и схлопывании пузырьков пара в локально разогретых микрообластях среды. Изучена динамика образования и исчезновения пузырьков в жидких средах.

1. Nasim Kashef, Ying-Ying Huang and Michael R. Hamblin, Nano-photonics 6(5), 853 (2017).

Спектральные и фотохимические свойства ковалентно связанной карбазол 2-стирилхинолиновой диады

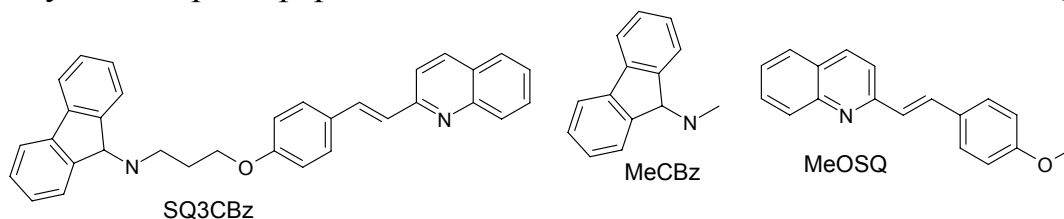
Ли В.М.¹, Китина П.В.², Гавришова Т.Н.¹, Будыка М.Ф.¹

¹ИПХФ РАН, Черноголовка

²ФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Производные карбазола (CBz), обладающие отличными люминесцентными характеристиками и высокой дырочной проводимостью, широко используются в качестве фото- и электролюминофоров, клеточных зондов и сенсоров. Кроме того, в сочетании с другими хромофорами, они могут служить в качестве эффективных доноров энергии, что позволяет за счет возбуждения CBz передавать и локализовать энергию на второй хромофор, выступающий в роли акцептора.

В настоящей работе исследованы спектральные и фотохимические свойства бихромофорной диады SQ3CBz, в которой фрагменты CBz и 2-(4-оксистирил)хинолина (SQ) связаны посредством триметиленового мостика, а также двух монокромофорных модельных соединений MeCBz и MeOSQ.



Показано, что объединение фрагментов CBz и SQ в ковалентно-связанную диаду SQ3CBz приводит к сильному тушению люминесценции CBz-фрагмента за счет переноса энергии на SQ-фрагмент, и сенсibilизации последнего.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 0089-2019-0003.

Люминесцентные свойства новых производных 3-стирилбензо[f]хинолина

Ли В.М.¹, Гавришова Т.Н.¹, Дозморов С.А.^{1,2}, Будыка М.Ф.¹

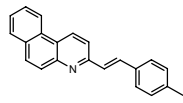
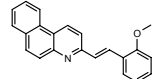
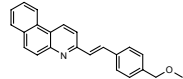
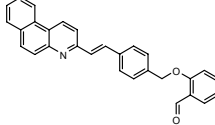
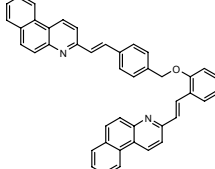
¹ИПХФ РАН, Черноголовка

²ФФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Ранее мы обнаружили, что производные 3-стирилбензо[f]хинолина обладают более высокими квантовыми выходами флуоресценции по сравнению с 2-стирилхинолинами. В данной работе исследованы люминесцентные свойства новых монокромных производных 3-стирилбензо[f]хинолина, содержащих заместители в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, а также новой бихромоформной диады, построенной на основе этих монокромоформных фрагментов.

Сравнение максимумов полос и квантовых выходов флуоресценции диады 5 и двух модельных стирилбензохинолинов 1 и 2 показывает, что эти параметры для диады, практически, совпадают с таковыми для модельного соединения 2. Из этого можно сделать вывод, что в диаде 5 наблюдается межхромоморфный перенос энергии.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства производных 3-стирилбензо[f]хинолина (EtOH)

Соединение		Поглощение	Флуоресценция	
структура	№	$\lambda_{\max}$, нм	$\lambda_{\max}$, нм	Φ_f
	1	357, 375	382, 402	0.24
	2	360, 377	414	0.08
	3	357, 375	382, 402	0.56
	4	357, 375	399	0.38
	5	358, 376	415	0.09

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 0089-2019-0003.

Локальная структура высокодефектных флюоритпроизводных R_2TiO_5 (R – Er, Tm, Yb, Lu)

Ляшенко Л.П.¹, Щербакова Л.Г.², Тартаковский И.И.³, Максимов А.А.³,
Светогоров Р.Д.⁴, Зубавичус Я.В.⁴, Колбанев И.В.²

¹ИПХФ РАН, Черноголовка

²ИХФ РАН, Москва

³ИФТТ РАН, Черноголовка

⁴НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

В разупорядоченных флюоритоподобных моно- и поликристаллах R_2MO_5 (R=Gd, Y, Sc; M=Ti, Zr, Hf), впервые наблюдали образование нанодоменов (~10÷600 нм), с различной степенью упорядочения [1-2]. В данной работе методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и Raman спектроскопии изучены явления порядок-беспорядок в высокодефектных флюоритпроизводных твердых растворах (TP) $xR_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ (R=Er, Tm, Yb, Lu; $0.5 \leq x \leq 0.6$). Установлено, что в процессе синтеза в изученных TP происходит образование двух кубических фаз одинакового состава: разупорядоченной флюоритоподобной (F) ($Fm\bar{3}m$) и сопряженной с ней с различной степенью упорядочения пироклорподобной (P) ($Fd\bar{3}m$), состоящей из наномасштабных (<100 Э) и нанокристаллических доменов. Параметры кристаллических решеток кубических P - и F -фаз различаются незначительно во флюоритной установке, поэтому сопряжение их кристаллических решеток может происходить через слои, создаваемые дислокациями, микродвойниками, дефектами упаковки и другими структурными дефектами. В области существования TP ($0.5 \leq x \leq 0.6$) параметры кристаллических решеток F -фаз подчиняются правилу Вегарда. Образование нанодоменов с различной степенью упорядочения в изученных TP обусловлено внутренними напряжениями, возникающими из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

1. Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Karelin A.I., Smirnov V.A., Kulik E.S., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 5. PP. 483–489. DOI: 10.1134/S0020168516050095
2. Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., Tartakovskii I.I., Maksimov A.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Ya.V. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 3. PP. 245–252. DOI: 10.1134/S0020168518030093

Химическая поляризация электронов в хиральных донорно-акцепторных диадах

*Магин И.М.¹, Иванов М.Ф.², Федин М.В.², Поляков Н.Э.¹, Исаев Н.П.¹,
Лешина Т.В.¹*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. МТЦ СО РАН, Новосибирск

Физико-химические причины различия реакционной способности оптических изомеров интересуют ученых в связи с широким распространением таких веществ среди биологически значимых соединений и лекарственных средств. Один из способов изучения взаимодействия хиральных лекарств с ферментами или рецепторами – моделирование таких систем связанными хиральными системами – диастереомерами. Недавно с помощью фотохимии и методов спиновой химии (химическая поляризация ядер и магнитный эффект) была изучена стереоселективность реакции переноса электрона в связанных донорно-акцепторных системах и связана разницей в распределении спиновых плотностей в промежуточном ион-бирадикале.

Для регистрации радикальных форм короткоживущих интермедиатов диад были произведены эксперименты по химической поляризации электронов (ХПЭ). Были зарегистрированы и проанализированы спектры ХПЭ триплетного состояния как хромофора (кетопрофена) так и диад.

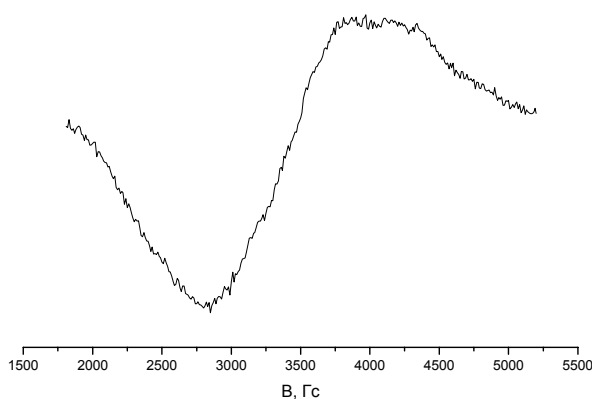


Рисунок 1. Спектр ХПЭ кетопрофена.

В спектрах найдена как быстрая компонента, соответствующая триплетному хромофору так и медленная, которая может соответствовать короткоживущему ион-бирадикалу.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00047).

Маклакова И.А., Новокионова Л.А., Кудинова О.И., Горенберг А.Я.,
Гринев В.Г., Крашенинников В.Г.

ИХФ РАН, Москва

Синтезированы композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и бора методом полимеризационного наполнения (полимеризацией *in situ*). Этот метод позволяет ввести почти любое количество наполнителя в полимерную матрицу при обеспечении равномерного распределения частиц в полимере. Содержание бора в композитах варьировали в пределах 22-93 мас.% (10-84 об.%).

Композиты получали полимеризацией этилена на поверхности частиц бора, активированных нанесенным катализатором на основе VCl_4 и алюминийорганического соединения. Процесс активации проводили в среде углеводородного растворителя или газофазно. С помощью снимков СЭМ хрупких сколов композитов показано, что наполнитель одинаково равномерно распределен в полимерной матрице как при газофазном, так и при жидкофазном способе нанесения катализатора.

Высоко- и сверхвысоконаполненные композиты СВМПЭ/бор обладают высокой прочностью на сжатие, материалы не разрушаются при относительной деформации сжатия свыше 25 %, что не характерно для композитов с таким содержанием наполнителя. Исследование серии хрупких сколов образцов после сжатия позволяет предположить механизм разрушения.

Для динамически твёрдых образцов композитов с высокой степенью наполнения не удаётся провести стандартные тесты на растяжение, поэтому использован метод трёхточечного изгиба. По сравнению с чистым СВМПЭ для композитов значительно повышается модуль трёхточечного изгиба, это позволяет сделать вывод о повышенной теплостойкости композитов по сравнению с чистой матрицей.

Материалы СВМПЭ/бор перспективны для применения в качестве нейтронной защиты. В таких композитах происходит замедление быстрых нейтронов полиэтиленом, который имеет максимальную плотность водорода среди полимерных связующих, и затем поглощение замедленных нейтронов в результате реакции с бором.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием №44.6

Флуоресцентные красители для визуализации полилактидных наночастиц *in vitro* и *in vivo*: непростой выбор

Максименко О.О.^{1,3}, Жукова В.И.^{1,3}, Кадочников В.В.², Малиновская Ю.А.^{1,2},
Осипова Н.С.^{1,3}, Порозов Ю.Б.², Семенкин А.С.^{2,3}, Гельперина С.Э.^{1,3}

1. ООО «Технология лекарств», Химки, Московская область

2. Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва

3. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Использование полилактидных субмикронных частиц (PLGA НЧ) в качестве систем контролируемой доставки ЛВ в организме, позволяющее в ряде случаев существенно повысить эффективность и безопасность препарата и/или улучшить качество диагностики, весьма перспективно. Наиболее простым и потому весьма распространенным методом визуализации таких частиц в опытах *in vitro* и *in vivo* является введение флуоресцентных меток (красителей) в состав целевых НЧ. Понятно, что включение флуоресцентных красителей должно привести к максимальной эффективности визуализации НЧ при минимальном изменении свойств НЧ, обусловленном введением в НЧ красителя.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование пригодности наиболее типичных (широко используемых) красителей в качестве инструмента для визуализации PLGA НЧ: кумарина 6, индоцианинового красителя DiI и родамина 123.

PLGA НЧ с соответствующими красителями получали методом гомогенизации под высоким давлением с последующим выпариванием органической фазы (w/o/w либо w/o). Кроме того, вводили в состав НЧ PLGA, ковалентно модифицированный красителем Cy5.5. Определяли размеры, распределение по размерам и заряды НЧ, кинетику и/или степень высвобождения из НЧ красителей в среды различного состава (раствор полоксамера Ро-188, ЧСА, суспензию липосом), оценивали яркость и квантовый выход красителей в составе НЧ, эффективность FRET для НЧ с двойной меткой, проводили молекулярное моделирование взаимодействия красителей с липидным бислоем, а также исследовали интернализацию полученных НЧ в клетки аденокарциномы молочной железы 4T1 мыши методом конфокальной микроскопии.

Показано, что красители DiI и родамин 123 удастся ввести в состав PLGA НЧ в количествах, обеспечивающих возможность визуализации НЧ с минимальным влиянием красителей на свойства НЧ. Введение кумарина 6 приводит к существенным изменениям поверхности НЧ (повышение гидрофобности, изменение заряда). Несмотря на низкую растворимость красителей DiI и кумарина 6, они в значительной степени располагаются на поверхности НЧ и выделяются в липофильную среду (в том числе в липидный бислой липосом и стенки клеток), что в свою очередь может приводить к неверной трактовке данных по биораспределению НЧ.

Генерация ударной волны при взрыве сферического заряда КВВ в цилиндрическом канале

*Андержанов Э.К.¹, Медведев С.П.¹, Тереза А.М.¹, Хомик С.В.¹,
Христофоров Б.Д.²*

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

2.ИДГ РАН, Москва

В работе представлены результаты экспериментов и численного моделирования формирования ударной волны в цилиндрическом канале при взрыве сферического заряда конденсированного взрывчатого вещества (КВВ). Численное моделирование проведено с помощью разработанного в России пакета газодинамических расчетов GAS DYNAMICS TOOL (GDT) [1] в трехмерной постановке для условий экспериментов по взрыву сферического заряда КВВ массой 0,8 г или 2,5 г в трубе радиусом 15 мм или 19 мм длиной 200 мм. Выявлены особенности волновой картины течения, включая многочисленные отражения ударной волны, предшествующие формированию плоской ударной волны в канале. В расчетах время формирования и распространения плоской ударной волны оказывается меньше в 1,5-1,8 раза, по сравнению с измеренным. Выявлено, что этот эффект связан с тем, что в GDT, также как и в других современных расчетных пакетах AUTODYN, LS-DYNA, EUROPLEXUS, не учитываются эффекты неидеальности при формировании ударной волны от взрыва заряда КВВ. Показано, что для достижения соответствия результатов расчетов и экспериментов необходимо правильное описание процесса формирования и отражения ударной волны в ближней зоне (на расстоянии менее 4-х радиусов заряда), что достигается коррекцией начальных условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-19-00554)

1. Зибаров А.В. Пакет прикладных программ GAS DYNAMICS TOOL и его применение в задачах численного моделирования газодинамических процессов. Дисс...д.ф.-м.н., Тула, 2000г., 320с.

Эволюция пограничного слоя и температурного поля в ударных трубах

Минаев К.О.^{1,2}, Яковенко И.С.¹, Киверин А.Д.¹

1. Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

2. Московский государственный технический университет им. Н.Э.

Баумана, Москва

В работе методами математического моделирования исследована структура потока и температурного поля в ударной трубе. Продемонстрирован нестационарный характер эволюции отраженной ударной волны при взаимодействии с пограничным слоем, сформированном за падающей ударной волной на предшествующей стадии. Показано, что взаимодействие отраженной ударной волны с пограничным слоем обеспечивает аксиальное сжатие газообразной смеси, степень которого растет с ростом толщины пограничного слоя. За счет аксиального сжатия газа структура температурного поля характеризуется локальным максимумом температуры на оси. При этом в максимуме температура может превышать рассчитанное в приближении идеальной ударной трубы значение за отраженной ударной волной на 50–100 К. В указанных условиях, согласно классической теории нестационарного взрыва, зарождение реакции произойдет непосредственно в точке с максимальной температурой, соответствующей минимальному значению времени задержки воспламенения. Описанный механизм может быть причиной наблюдаемого в экспериментах воспламенения смеси непосредственно за фронтом отраженной ударной волны в центре канала на значительном расстоянии от торца ударной трубы.

Расчеты, проведенные для ударных труб различного диаметра, показали, что при уменьшении диаметра трубы следует ожидать более интенсивного аксиального сжатия смеси. Это, в свою очередь, может явиться причиной аппаратной зависимости измеряемых в эксперименте кинетических характеристик реагирующей смеси, таких как задержка воспламенения.

**Эволюция морфологии островковых пленок поли-п-ксилилена,
полученных методом газофазной полимеризации на поверхности, в
процессе роста.**

Митько А.С.¹, Дмитрияков П.В.^{1,2}, Несмелов А.А.¹, Стрельцов Д.Р.^{2,1}

1.НИИЦ «Курчатовский институт», Москва

2.ИСПМ РАН, Москва

Исследована эволюция морфологии островковых пленок поли-п-ксилилена, сформированных на кремниевых подложках методом полимеризации на поверхности из газовой фазы [1] при двух различных температурах осаждения — 0 °С и 23 °С, и фиксированной величине потока мономера из газовой фазы. Изучена зависимость степени заполнения подложки, эффективной толщины островкового покрытия, концентрации на единицу площади и среднего размера полимерных островков от времени осаждения. Показано, что наблюдаемые зависимости не могут быть полностью описаны в рамках классических моделей, основанных на агрегации, ограниченной диффузией [2]. Так, например, увеличение температуры осаждения приводит не к уменьшению, а к увеличению концентрации островков на единицу площади поверхности подложки, а значение скейлингового коэффициента q , который связывает концентрацию островков N_{isl} и степень заполнения подложки θ в режиме стационарного роста до стадии коалесценции $N_{isl} \sim \theta^q$, зависит от температуры осаждения. Наблюдаемые зависимости можно объяснить, если принять во внимание обратимость процесса агрегации [3], т. е. возможность многократного присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку и отсоединения от него, без участия в реакции полимеризации. Также в работе проанализирована эволюция распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их «зон захвата» при изменении степени заполнения подложки θ от 0,04 до 0,15. Их характерный вид также указывает на возможный существенный вклад обратимости присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку на процесс роста островковых поли-п-ксилиленовых покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-33-00600).

[1] Gorham W F 1966 *J. Polymer Sci. A1* **4** 12

[2] Amar J G, Family F, Lam P M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12

[3] Albia J R and Albao M A 2017 *Phys. Rev. E* **95** 4

Роль доменной структуры при определении термодинамических свойств сегнетоэлектриков (СЭ) типа KH_2PO_4 (KDP)

Т.Ю.Михайлова, С.П.Долин, Н.Н.Бреславская, Е.С.Зайцева, Ю.К.Товбин
ИОНХ РАН, Москва

В рамках двух структурных моделей доменов с различным образом проведенными доменными границами для указанных трехмерных СЭ изучено влияние границ на их термодинамические свойства /1,2/.

В статистическом кластерном приближении получены оценки увеличения во всех случаях критической температуры фазового перехода T_c благодаря усилению при образовании доменных границ вкладов от одно- и двухзарядных слейтеровских конфигураций по сравнению с однодоменным описанием. Однако, количественно этот рост T_c оказывается пренебрежимо мал.

Заметное влияние доменов на T_c (2-7%) получено только в «динамическом» случае при сравнительно небольшом числе в домене объемных Н-связанных структурных единиц – тетраэдров PO_4 (10^3 - 10^4).

Кратко обсуждено влияние возможных изменений структурных параметров Н-связей при образовании доменных границ, на эффекты туннелирования и дальнего действия, которые крайне важны при микрописании в однодоменном приближении /3/.

Отмечено, что в рассмотренном варианте учета влияния доменной структуры характер фазового перехода (второго рода близкий к первому) сохраняется.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00443

Литература

- [1] Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. – М. Физматлит, 2000 – 240с
- [2] Струков Б.А., Леванюк А.П., Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, М, Физматлит, 1995, - 304с.
- [3] S.P.Dolin, T.Yu.Mikhailova et. al. Int.J.Quant.Chem. **2016**, 116, 202

Экспериментальное исследование процессов растворения различных видов целлюлоз в ионной жидкости

*М.Г. Михалева, Г.Г. Политенкова, А.С. Веденкин, С.В. Усачев, Д.В. Зленко,
С.Н. Никольский, С.В. Стовбун*
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Для исследования процессов растворения целлюлозы нами была синтезирована ионная жидкость (ИЖ) бутил-метилимидазолий хлорид [Bmim]Clс целью получения волокон и пленок из целлюлозы различных типов (древесной, хлопковой и льняной).

Важным параметром растворения является степень дисперсности раствора или размер растворенных частиц. Диаметр частиц дисперсной фазы для растворов необлагороженной и облагороженной целлюлозы различных типов оценивался методами оптической поляризационной и электронной микроскопии, а так же методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения (МУР).

Оптическая поляризационная микроскопия показала, что в растворах необлагороженной целлюлозы присутствуют объекты в виде светящихся штрихов. В то же время для раствора облагороженной целлюлозы в скрещенных поляризаторах наблюдается только сплошной темный фон. Это означает, что максимальный диаметр частиц в растворе облагороженной целлюлозы имеет величину, меньшую дифракционного предела $\lambda/12 \approx 40$ нм, в то время как в первом случае наблюдается значительно более крупная дисперсная фаза. Электронная микроскопия при исследовании тонкой пленки, полученной осаждением раствора целлюлозы водой на стеклянную подложку, показала, что диаметр частиц составляет 20-40 нм.

Исследования при помощи МУР позволили получить прямые данные о структуре раствора, в отличие от исследования структуры ксерогеля. Диаметры частиц по данным МУР с применением модели цилиндров составляют 2-4 нм и близки к характерным размерам нанوفибрилл целлюлозы. Это означает, что процесс растворения целлюлозы представляет собой процесс последовательного раскручивания фибрилл в ИЖ, далее микрофибрилл вплоть до кристаллических нанوفибрилл. Различия в размерах частиц, полученных при помощи микроскопии и МУР, по-видимому, связаны с конденсацией нанوفибрилл целлюлозы в процессе формирования пленки.

Данное исследование важно с точки зрения выявления особенностей структурообразования при формировании волокон целлюлозы из растворов в ИЖ, а также масштаба и физического характера связности структурных элементов волокна

Инициирование воспламенения водород-кислородных смесей поверхностью кварцевого реактора, предварительно активированной пламенем.

Назарова Н.В.^{1,3}, Козлов С.Н.², Тереза А.М.¹

¹ИХФ РАН, Москва.

²ИБХФ РАН, Москва

³НИЯУ «МИФИ», Москва.

Изучение взаимодействия пламени и взрывчатых газовых смесей с поверхностями весьма актуально в связи с проблемами техники безопасности при их хранении и использовании. Исследовали возможность воспламенения водород-кислородных смесей при контакте с активированной поверхностью и продуктами реакции предварительно проведенного в данном кварцевом реакторе воспламенения. Эксперименты проводили в кварцевом реакторе с 30% холодным объёмом, состоящим из подводящих кварцевых и стеклянных трубок к датчику давления и к системе откачки реактора. Регистрировали изменение давления, температуры и свечение в реакторе. На поверхности реактора, после проведения воспламенения вблизи 3 предела с неполным выгоранием кислород-водородной смеси, происходит активация поверхности и возникает автокаталитическая гетерогенная реакция образования воды из оставшихся исходных реагентов. Причем, промежуточная стадия этой гетерогенной реакции происходит с образованием перекиси водорода, которая распадаясь в газовой фазе на два радикала ОН, стимулирует дальнейшее цепное окисление водорода. Через 3-4 минуты из холодного объёма подступает уже перемешанная смесь водорода и кислорода (после отдельного ввода реагентов). При их контакте в большинстве случаев происходит взрыв в холодной части реактора. И это происходит при давлении в реакторе гораздо ниже третьего предела воспламенения. Предложен химический механизм происходящих процессов.

О фотоочистке водных сред с помощью фотосенсибилизаторов на основе диоксида титана и оксида цинка.

Никитаев Ю.А.^{1), 2)}, Ассовский И.Г.^{1), 3)}

¹⁾ ФГБУН ИХФ РАН, Москва

²⁾ Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный.

³⁾ Национальный Исследовательский Ядерный Университет «Московский Инженерно-Физический Институт», Москва.

Приведен обзор основных экспериментальных работ и достижений в области получения новых гетерогенных фотосенсибилизаторов, основанных на соединении широкозонных полупроводников с органическими красителями.

Разработан ряд гетерогенных материалов на основе широкозонных полупроводников в соединении с органическими красителями для получения фотодинамического эффекта..

Гетерогенный фотосенсибилизатор на основе диоксида титана и безметаллофталоцианина получен растворением в жидких алкоголятах с последующим выпариванием растворителей.

Гетерогенные соединения на основе оксида цинка и органического красителя Фотосенс были получены путем длительного перемешивания в водном растворе.

В качестве сравнения эффективности фотоочистки воды различными гетерогенными соединениями использовалось вещество на основе оксида алюминия.

Доказана эффективность применения гетерогенных материалов для фотоочистки воды от органических загрязнений при облучении дневным светом.

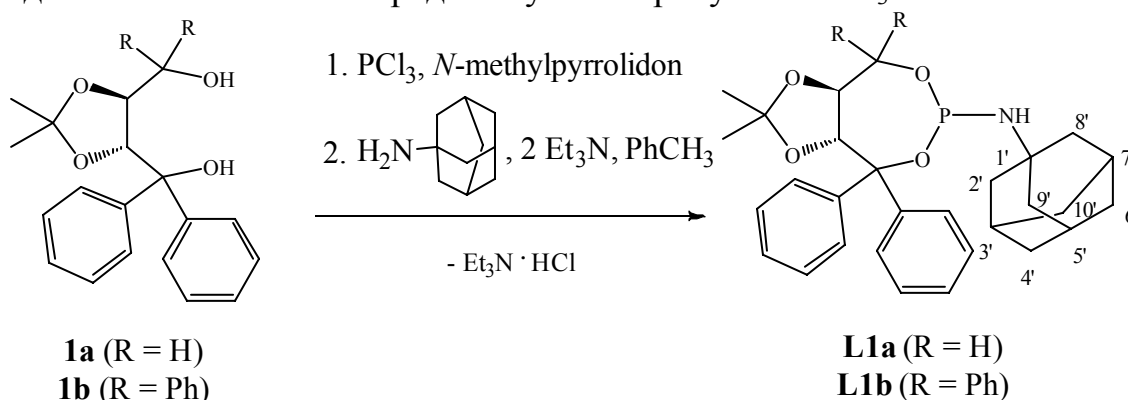
Продемонстрирована высокая стойкость к выцветанию соединений на основе диоксида титана и оксида цинка при периодическом облучении дневным светом, продемонстрирована высокая эффективность использования гетерогенных соединений по сравнению с использованием органических красителей.

Новые индукторы хиральности на основе TADDOL и *semi*-TADDOL в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

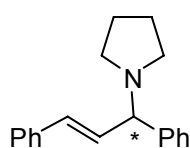
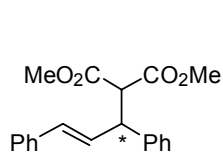
Новиков И.М., Зимарев В.С. Фирсин И. Д.
РГУ имени С. А. Есенина, г. Рязань.

Хиральные амидофосфиты являются эффективными фосфорсодержащими лигандами для асимметрического металлокомплексного катализа. Следует отметить простоту их получения путем несложных синтетических процессов, стабильность и устойчивость к гидролизу.

Лиганды **L1a** и **L1b** были получены конденсацией соответствующих диолов *semi*-TADDOL и TADDOL (**1a** и **1b**) с PCl_3 с последующей реакцией с адамантан-1-амином в среде толуола в присутствии Et_3N .



Стереодифференцирующую способность амидофосфитов **L1a,b** оценивали с помощью двух модельных реакций Pd-катализируемого асимметрического аллилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата, в качестве предкатализатора применяли $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$. Проведена оценка влияния добавления к каталитическим композициям 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина цинка (II).



L1a 72% 51% *ee*
99% 63% *ee**

L2b 88% 90% *ee*
98% 92% *ee**

L1a 90% 55% *ee*
100% 61% *ee**

L2b 8% 14% *ee*
100% 35% *ee**

* В присутствии Zn-ТФП

Литература:

Катализируемое палладием энантиоселективное аллилирование с участием амидофосфитов на основе (Sa)-3-SiMe₃-BINOL, (R,S)-*semi*-TADDOL и (R,R)-TADDOL / К. Н. Гаврилов, С. В. Жеглов, И. М. Новиков, И. В. Чучелкин, В. К. Гаврилов, В. В. Луговский, И. А. Замилацков // Известия АН. Сер. хим. – 2015. - №7 (1595-1601).

Структура и магнитные свойства композитных пленок на основе поли-пара-ксилилена и антимолибдита марганца

*Овешников Л.Н.^{1,2}, Завьялов С.А.¹, Стрельцов Д.Р.^{1,3}, Чумаков Н.К.¹,
Трунькин И.Н.¹, Пруцков Г.В.¹, Несмелов А.А.¹, Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. Национальный исследовательский центр “Курчатовский Институт”, Москва
2. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
3. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Исследования полимерных композитов открывают возможность изготовления различных функциональных устройств для применения как в промышленной и бытовой сферах, так и в области биосовместимых технологий. Ключевым аспектом подобных исследований является комплексное изучение вариации свойств системы при переходе к нанометровым масштабам частиц неорганической компоненты. В частности, квантово-размерные эффекты влияют на электронную структуру наночастиц, что проявляется в оптических и электрофизических экспериментах. Наличие ферромагнитной (ФМ) компоненты в композите может приводить к появлению спиновой поляризации носителей заряда, что может быть использовано в спинтронных устройствах. Зачастую в таких исследованиях в качестве фüllера используют элементарные магнитные металлы, которые могут окисляться и терять свои магнитные свойства в процессе синтеза. Поэтому применение бинарных ФМ материалов является перспективным шагом в дальнейших исследованиях по данной тематике.

В данной работе исследовались композитные пленки на основе поли-пара-ксилилена (ППК) и MnSb , синтезированные методом газовой полимеризации на поверхности. Исследование поверхности полученных пленок выявило переход к глобулярной морфологии при увеличении объемной доли полимера. Результаты исследования механических свойств поверхности образцов указывают на наличие наночастиц MnSb на поверхности полимерных глобул. При этом, в исследованном диапазоне составов полученные пленки демонстрируют отчетливый ФМ сигнал, детектируемый при комнатной температуре. Стоит отметить, что температура Кюри объемного MnSb составляет 600 К. В работе анализируется соотношение характеристических параметров наночастиц MnSb и особенностей результирующего магнитного отклика таких систем. Наличие ФМ состояния в исследованных пленках при комнатной температуре свидетельствует о перспективности дальнейших исследований спинового транспорта в нанокompозитах ППК- MnSb .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-20240). Исследования проведены на оборудовании РЦ «Электрофизика» и «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт».

Проводимость нанокомпозитных пленок ППК-Ag на постоянном и переменном токе

*Овешников Л.Н.^{1,2}, Вдовиченко А.Ю.^{1,3}, Сахарутов Д.А.¹,
Камышинский Р.А.¹, Завьялов С.А.¹, Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. Национальный исследовательский центр “Курчатовский Институт”, Москва
2. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
3. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Условия синтеза и постростовой обработки тонкопленочных нанокомпозитов определяют итоговые свойства системы, которые могут заметно отличаться от свойств исходных компонент. Использование полимеров в качестве матрицы обусловлено их уникальными механическими и барьерными свойствами, а выбор неорганической компоненты (филлера) определяет целевые свойства композита.

В данной работе исследовались композитные пленки поли-пара-ксилилена (ППК) с наночастицами Ag, полученные методом газофазной полимеризации на поверхности. В процессе синтеза пленок снимались температурные зависимости их сопротивления на постоянном токе. На кривых первого нагрева соконденсата мономера и кластеров Ag присутствует пик выше 200 К, положение которого смещается в большие температуры при увеличении объемной доли филлера. Наличие данного пика связывается с полимеризацией матрицы, которая, предположительно, ингибируется частицами Ag, что и приводит к упомянутому смещению. Увеличение объемной доли серебра приводит к резкому уменьшению сопротивления пленок, что связывается с возникновением перколяционного кластера. Наличие наночастиц Ag подтверждается полученными ПЭМ изображениями скола пленки, на которых виден отчетливый двухфазный контраст. После завершения процессов полимеризации и формирования внутренней структуры композита, свойства полученных пленок стабилизируются. Кривые второго нагрева образцов с содержанием филлера 12 и 14% демонстрируют выраженный активационный характер проводимости, а проводимость пленок с объемной долей серебра более 17% имеет металлический характер. Это также подтверждается полученными частотными зависимостями проводимости образцов на переменном токе. Проводимость пленок с большим содержанием Ag фактически не зависит от частоты, в то время как при меньшем содержании серебра проводимость начинает расти уже при частотах порядка 1 кГц. Таким образом порог перколяции в данных системах составляет около 15-16%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 18-33-00911, 18-33-20240, 18-03-00582). Исследования проведены на оборудовании РЦ «Электрофизика» и «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт».

Структурные особенности и электрофизические свойства аморфных пленок арсенида кадмия

*Овешников Л.Н.^{1,2}, Риль А.И.³, Давыдов А.Б.², Каратеев И.А.¹,
Стрельцов Д.Р.^{1,4}, Мехия А.Б.², Казаков А.А.²*

1. НИЦ “Курчатовский Институт”, Москва
2. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
3. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
4. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Важным аспектом дальнейшего развития электроники является переход к материалам, обладающих новыми нетривиальными свойствами. Одним из примеров таких систем служат дираковские полуметаллы (ДПМ). Несколько лет назад фаза ДПМ была обнаружена в кристаллах арсенида кадмия, Cd_3As_2 , что позволило объяснить крайне высокие значения подвижностей носителей заряда в данном материале. В отличие от других ДПМ – систем, Cd_3As_2 стабилен на воздухе, что делает его одним из наиболее перспективных материалов данного класса. Потеря дальнего порядка в кристаллической решетке при аморфизации системы обычно приводит к резкому ухудшению её транспортных свойств, однако, в случае Cd_3As_2 , даже в аморфном состоянии система сохраняет ряд свойств, присущих кристаллической фазе. Так, например, при вариации параметров синтеза ранее удавалось получить пленки Cd_3As_2 , демонстрирующие магнето-осцилляции сопротивления при гелиевых температурах, что обычно указывает на высокие значения электронных подвижностей. Учитывая огромный интерес к ДПМ-системам, изучение влияния сильного беспорядка на транспортные свойства пленок Cd_3As_2 представляется весьма актуальной задачей.

В данной работе исследовались тонкие пленки Cd_3As_2 , полученные методом вакуумно-термического напыления на кремниевых и ситалловых подложках. Поверхность полученных пленок имеет гранулярную морфологию, при этом, форма зерен существенно зависит от типа подложки. Важной особенностью исследуемых пленок является достаточно однородный контраст объемной части пленки, указывающий на отсутствие резких границ зерен, что объясняет довольно низкие сопротивления (в диапазоне 1-12 мОм·см). На отсутствие дальнего порядка в исследуемых пленках указывают рентгено-диффракционные данные, однако, в полученных спектрах комбинационного рассеяния света наблюдаются две четких полосы, свойственные многим кристаллическим наноструктурам Cd_3As_2 . Таким образом, переход в полностью неупорядоченную фазу Cd_3As_2 происходит относительно плавно, что предполагает возможность более подробного его изучения.

Исследование транспортных свойств было выполнено при поддержке РФФИ (грант № 17-12-01345). Структурные исследования были проведены на оборудовании РЦ «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт».

Комплексный подход к изучению маршрутов превращения кислородсодержащих соединений, моделирующих бионефть, на цеолитных катализаторах в присутствии доноров водорода.

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И.
ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

В связи с сокращением запасов легкоперерабатываемой нефти и ужесточающихся экологических требований всё больший интерес вызывает замена ископаемых углеводородов так называемой бионефтью, получаемой в результате пиролиза биомассы. Но переработка такого сырья существующими методами сопровождается рядом сложностей и в настоящее время находится в стадии активной научно-технической разработки. Перспективным способом переработки бионефти представляется её каталитический крекинг совместно с углеводородами, однако систематических исследований такого процесса до сих пор не проводилось.

Целью данной работы является разработка подхода к изучению закономерностей совместного каталитического крекинга компонентов бионефти в среде углеводородов. Для этого выбраны модельные соединения: ацетон, представляющий один из классов соединений бионефти, и C_6 углеводороды – н-гексан, гексен-1, циклогексан, бензол.

С целью получения конверсионных кривых и определения первичных и вторичных продуктов превращения модельных соединений и их бинарных смесей проведена серия каталитических экспериментов при 500 °С. Для исследования влияния природы катализатора использовали цеолиты двух типов: Y и ZSM-5. Изучение промежуточных соединений, образующихся при превращении реагентов на поверхности цеолитов, проводили методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии *in situ* при температурах 300, 400 °С. Влияние реакций перераспределения водорода на маршруты превращения модельных соединений изучено в каталитических опытах с использованием меченных дейтерием реагентов.

В серии каталитических экспериментов показано взаимное влияние ацетона и углеводородов на протекание их каталитического крекинга, проявляющееся в подавлении образования оксидов углерода из ацетона и синергетическом увеличении выхода легких олефинов (в основном пропилена). Методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии показано различие в структуре интермедиатов, образующихся при крекинге индивидуальных модельных соединений и их бинарных смесей. Установлена зависимость маршрута превращения ацетона от типа цеолитного катализатора и углеводорода, выступающего в роли донора водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Карбидирование промотированных Fe – содержащих катализаторов на основе природного углеродного материала – ирги (*amenanchier*) - в топахимических процессах с участием синтез-газа.

Панкина Г.В.

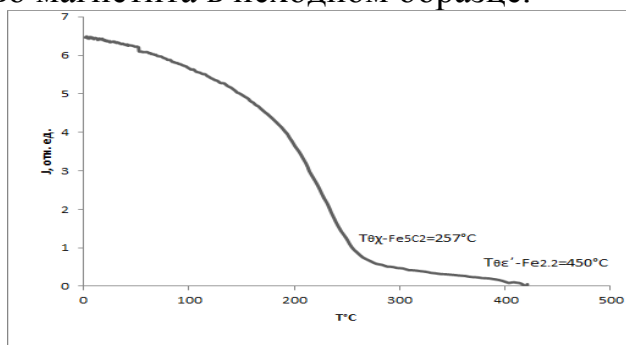
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Железосодержащие катализаторы на инертных носителях, в частности, на углеродных материалах (УМ), полученных на основе биомасс, широко используются в синтезе Фишера-Тропша (СФТ). Преимущество УМ как носителей состоит в том, что исключается оксид-оксидное взаимодействие прекурсора с нанесенным металлом, но кроме того обладают высокоразвитой удельной поверхностью, способностью к образованию карбидов и невысокой стоимостью [1,2].

В настоящей работе изучена динамика карбидирования промотированных висмутом Fe/C_{Am} и Fe/C_{Am} + АМШ катализаторов (АМШ – алюмо-магниева шпинель) в реакции гидрирования СО (СО/Н₂=1:1).

С помощью магнитного метода показано (ТМК), что после активации катализаторов Fe/C_{Am} и FeBi/C_{Am} в синтез-газе образуется карбид Хэгга χ -Fe₅C₂ с T_{Кюри} T_θ = 257°C, а для систем Fe/C + АМШ (Рис.) и FeBi/C + АМШ наряду с карбидом Хэгга образуется карбид ϵ' -Fe_{2.2}C с T_θ = 450°C.

Вычислены магнитные характеристики всех образцов до и после восстановления в атмосфере синтез-газа: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, оценено количество образовавшегося продукта. Показано, что при активации в синтез-газе присутствие висмута как УМ, так и смеси УМ со шпинелью несущественно влияет на количество магнетита в исходном образце.



Промотирование висмутом Fe/C_{Am} + АМШ повышает количество карбида Хэгга χ -Fe₅C₂ и понижает количество ϵ' -Fe_{2.2}C.

Литература

1. Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elseveier. 2004. P.533/
2. Чернавский П. А., Казак В. О., Панкина Г. В., Строкова Н. Е., Перфильев Ю. Д. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. с. 1.

Разработка и апробация метода получения термоэлектрических чернил для 3D принтера на основе слоистых термоэлектриков $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$.

Н.С. Петрова

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

В настоящее время изучением свойств пленок и вопросами их использования занимается большое число исследователей. Это объясняется, с одной стороны, обширным применением полупроводниковых пленок в промышленности и, в первую очередь, в микроэлектронике, с другой, большим интересом к фундаментальным свойствам вещества в тонкопленочном состоянии, которые могут существенно отличаться от свойств массивных кристаллов. [1, 2]

Тонкие пленки термоэлектрических материалов с высокой эффективностью необходимы для создания миниатюрных термоэлектрических холодильников, генераторов и не селективных сенсоров теплового потока. Использование пленочных технологий позволяет активно воздействовать на структуру и с состав формируемого термоэлектрического слоя.

Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы обладают наивысшими значениями термоэлектрической эффективности Z при температурах, близких к комнатной. [2-3]

Уменьшение решеточной теплопроводности пленок халькогенидов висмута и сурьмы может быть обеспечено за счет активного рассеяния длинноволновых фононов на межкристаллитных границах. Оптимизация зарядового состояния межкристаллитных границ позволяет минимизировать их влияние на эффективную подвижность носителей заряда.

В результате выполнения настоящей работы

1. Разработан новый метод получения пленок с высокой плотностью межкристаллитных границ на основе $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$.
2. Показана перспективность повышения термоэлектрической эффективности материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, обладающих наивысшей эффективностью при $T=300\text{K}$ за счет оптимизации межкристаллитных границ и возможных топологических эффектов.
3. Исследованы особенности деструктурирования кристаллов $(1-x)\text{Bi}_2\text{Te}_3-(x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$.
4. Исследованы температурные зависимости термоэлектрических свойств полученных пленок (удельной электропроводности и термоЭДС).
5. На основе комплексного исследования структуры и температурных зависимостей термоэлектрических свойств показано, что этот класс соединений является перспективным для создания термоэлектрических “чернил” для 3D-принтера.[5]

Литература

- [1] Иоффе А.Ф. Полупроводники и их применение. М.-Л. Изд. АН СССР, 1956, изд.2.
- [2] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термодинамические материалы на основе Bi_2Te_3 . Под редакцией Мойжеса Б.Я. Изд. Наука, М. 1972
- [3] Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, “Наукова думка”, 1979.
- [4] J. N. Coleman, et. all, Science, 2011, vol. 331 (6017), p 568-571.
- [5] Петрова Н.С., Данилов В.А., Бойков Ю.А., Кузнецова В.С., Новиков С.В. Расслоение монокристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и синтерование полученных микро- и нано толщинных пластин. ЖТФ, 2018, т. 7.

Влияние алкильных боковых цепей и термического отжига на свойства тонкопленочных органических полевых транзисторов на основе производных перилендиимидов

Пирязев А.А.^{1,2}, Кузнецова Л.И.², Анохин Д.В.^{1,2}, Мамьятов А.В.², Сусарова Д.К.², Иванов Д.А.^{1,2,3}, Трошин П.В.^{2,4}

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, ФФФХИ, Москва
2. ИПХФ РАН, Черноголовка
3. Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, Мюлуз
4. Сколковский институт науки и технологий, Москва

Органическая электроника представляет собой одну из наиболее быстро прогрессирующих областей в материаловедении. Большой прогресс был достигнут в разработке органических солнечных элементов, полевых транзисторов (OFET) и светодиодов. Все такие изделия представляют собой обычно тонкие пленки, приготовленные тем или иным методом. Известно, что во многих случаях итоговые свойства тонкопленочных изделий зависят от структуры и условий приготовления. В данной работе изучена серия производных перилендиимидов (PDI) с различными длинами линейных алкильных боковых цепей. Перилендиимиды представляют собой известное семейство перспективных органических полупроводниковых материалов, демонстрирующих хорошие свойства переноса заряда в сочетании с низкой токсичностью.

С одной стороны, электрические характеристики органических полевых транзисторов (OFET) сильно зависят от супрамолекулярной ориентации молекул полупроводника в тонких пленках. С другой стороны, самосборка полупроводниковых молекул регулируется алкильными заместителями, присоединенными к сопряженной основной цепи. В частности, недавно мы показали, что длина алкильных заместителей, прикрепленных к ядру молекулы PDI, значительно влияет на подвижность носителей заряда. В некоторых сообщениях также показано, что термическая обработка может значительно улучшить электрические характеристики некоторых производных PDI. В данной работе проведены детальные исследования, позволяющие сопоставить термическое поведение производных PDI с их характеристиками в OFET относительно длины присоединенных алкильных заместителей. В данной работе объясняется корреляция между эффектом отжига, структурой тонких пленок и проводимостью.

Работа выполнена в рамках Госзадания 0074-271 2019-0014.

Конверсия углеводородных жидкостей в режиме фильтрационного горения

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

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Хорошо известно, что для многих промышленных предприятий проблема переработки и уничтожения опасных отходов является серьезной проблемой. К таким опасным отходам относятся и отработанные растворители, которые образуются на промышленных предприятиях в процессе промывки окрасочного инструмента, обезжиривания поверхности изделий перед окраской, промывки деталей от масел и смазок.

Для эффективной переработки некондиционных горючих жидкостей может быть использован процесс фильтрационного горения в противоточном режиме. Этот метод может быть осуществлен как с избытком окислителя со сжиганием горючих жидкостей до CO_2 и H_2O , так и при недостатке окислителя, когда происходит конверсия исходного горючего в синтез газ, преимущественно содержащий CO и H_2 .

Лабораторные исследования проводились в вертикальном шахтном кварцевом реакторе квазинепрерывного действия с внутренним диаметром 66 мм и длиной 400 мм. Толщина стенки реактора составляла 3 мм. Объем реактора был заполнен инертным материалом. В качестве инертного материала использовался дробленый шамотный кирпич марки ШЛ-1.3 (ГОСТ 5040-96) фракции 5-7 мм. В качестве топлива использовали ацетон (химически чистый), который представляет собой прозрачную, бесцветную, легковоспламеняющуюся жидкость с характерным запахом с брутто формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Задачей настоящего исследования является отработка методики фильтрационного горения жидких горючих с возможностью конверсии их в синтез-газ, что обеспечит разработку и внедрение перспективных технологий, снижающих экологическую нагрузку на окружающую среду, способствующих вовлечению в хозяйственный оборот доступных некондиционных горючих отходов и экологически чистой утилизации их с получением тепловой и/или электроэнергии.

Воспламенение и горение пористых горючих сред при естественной фильтрации газообразного окислителя

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

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

В работе были исследованы закономерности зажигания и горения пористых горючих объектов, в качестве которых использовали образцы торфа различного гранулометрического состава.

Эксперименты по зажиганию пористых объектов проводили в вертикальном цилиндрическом реакторе периодического действия, выполненном из кварцевого стекла, внутреннего диаметра 66 мм и длиной 500 мм. Для снижения боковых теплотерь вдоль внешней стенки реактора устанавливался теплоотражающий экран.

Были испробованы различные варианты расположения источника тепловыделения и положения реактора. Было изучено влияние начальной температуры инициирования на время задержки зажигания торфа. Начальная температура инициирования, при которой зажигание торфа не происходило для фракций 5-7 и 7-10 мм составила 220°C, для фракции 3-5 мм – 240°C, для фракции 2-3 мм – 270°C. Показано, что при увеличении начальной температуры инициирования от 220 до 530°C время задержки зажигания снижается с ~20 до 2 минут.

Проведено экспериментальное исследование закономерностей горения воздушно-сухого торфа различного фракционного состава. Показано, что увеличение размера частиц торфа приводит к повышению максимальной температуры с 500 до 900°C и скорости горения с 8 до 81 мм/ч. Основными газообразными продуктами горения торфа в условиях естественной конвекции воздуха являются CO, CO₂. При увеличении проницаемости слоя торфа содержание CO₂ увеличивается с 4 до 10 % об., CO увеличивается с 8 до 15 % об., O₂ уменьшается с 16 до 6 % об. Содержание метана увеличивается с 0.1 до 0,5% об., а водорода с 0.2 до 2.2 % об. Горение торфа при естественной конвекции характеризуется невысокими значениями температуры (менее 900°C), что отражается на неполном расходовании кислорода воздуха.

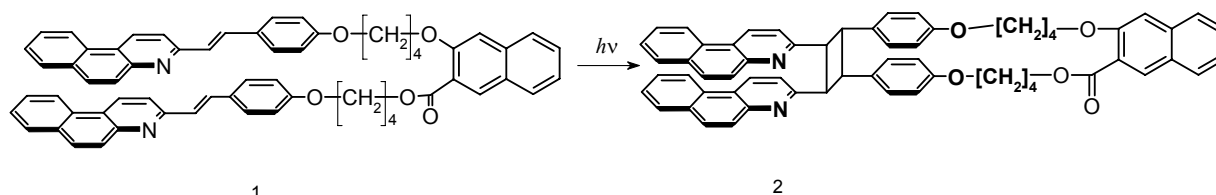
Фотохимические свойства новой бис-стирилбензохинолиновой диады с 2,3-нафтиленовой и тетраметиленовыми мостиковыми группами

Поташова Н.И.¹, Гавришова Т.Н.¹, Ли В.М.¹, Будыка М.Ф.¹, Федулова Ю.А.²

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка,

²МГУ им. Ломоносова, ФФФХИ

Супрамолекулярные бифотохромные диады, в которых фотохромы из класса диарилэтиленов связаны между собой мостиковой группой, позволяющей фотохромам сблизиться в пространстве, под действием света вступают в несколько конкурирующих реакций, в частности в реакцию *транс-цис* фотоизомеризации и [2+2] фотоциклоприсоединения (ФЦП). В данной работе исследовались спектральные и фотохимические свойства новой бис-стирилбензохинолиновой диады **1**, в которой стирилбензохинолиновые (СБХ) фотохромы связаны 2,3-нафтиленовой (НФ) и тетраметиленовыми мостиковыми группами.



Найдено, что под действием света в диаде протекают две параллельные реакции, *транс-цис* фотоизомеризация СБХ фотохрома и ФЦП с образованием циклобутана **2**, содержащего два бензохинолиновых (БХ) фрагмента, причем обе реакции являются обратимыми. Под действием длинноволнового света (371 нм) реакция ФЦП протекает, практически, количественно, поскольку конечный циклобутан не поглощает действующий свет.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств диады и циклобутана показало, что в обоих соединениях наблюдается процесс переноса энергии, причем в диаде донором энергии является НФ группа, акцептором - СБХ фотохромы, а в циклобутане НФ группа становится акцептором энергии, а донорами являются БХ фрагменты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 0089-2019-0003.

Влияние температуры на тепловые осцилляции цепочки нановключений жидкого Pb на дислокации в Al матрице

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.², Дамен У.³

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

2. Center for Quantum Devices, NBI, Copenhagen, Denmark

3. NCEM, LBNL, Berkeley, CA, USA

Ранее с помощью *in-situ* ПЭМ нами была исследована в сплаве $\text{Al}_{0.995}\text{Pb}_{0.005}$ динамика теплового движения цепочки из 12 нановключений жидкого Pb на дислокации, закрепленной на концах [1]. Было показано, что включения хаотически осциллируют вблизи линии дислокации в изолированных областях и взаимодействуют друг с другом, что обусловлено упругим действием дислокации. Была обнаружена сильная пространственная корреляция их теплового движения, а также получено указание на его коррелированность во времени.

В этом сообщении представлены результаты исследования влияния температуры на характер тепловых осцилляций этой же цепочки включений. Показано, что во всем изученном интервале температур в тепловых осцилляциях включений присутствует общая мода. Также наблюдалось сильное влияние внешнего источника хаотических тепловых колебаний (большого включения жидкого Pb, связанного с узлом дислокационной сетки, на котором был закреплен один из концов дислокации) на характер тепловых колебаний нескольких ближайших к нему включений.

1. 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.

Радикал-триплетный механизм тушения триплетных состояний хлорофиллов при фотосинтезе

Проскуряков И.И., Кленина И.Б., Фуфина Т.Ю.,
Васильева Л.Г., Грязнов А.А.
ИФПБ РАН, Пущино

В процессе фотосинтеза неизбежно образуются триплетные состояния основных пигментов - хлорофиллов и бактериохлорофиллов, (Б)Хл. Энергия этих триплетов достаточна для заселения синглетно-возбужденного кислорода, чрезвычайно активного состояния, способного вступать в реакции с биологически важными молекулами, приводя к их деградации [1]. Обычный механизм тушения триплетных состояний (Б)Хл использует Т-Т перенос энергии на молекулы каротиноидов (Кар) с последующей быстрой диссипацией возбуждения в тепло. В ряде случаев, такой перенос невозможен из-за больших расстояний между БХл и Кар. Тем не менее, и в таких условиях триплетные состояния (Б)Хл оказываются короткоживущими. В докладе будут обсуждаться новые данные, подтверждающие высказанную ранее гипотезу о реализации альтернативного механизма тушения триплетов - образования радикал-триплетных пар (РТП) с участием $^3(\text{Б})\text{Хл}$ и парамагнитного восстановленного акцептора электрона реакционных центров. При установлении механизма РТП решающим фактором является наблюдение влияния магнитных полей на динамику системы. Нами были исследованы эффекты магнитного поля на скорость дезактивации $^3\text{БХл}$ в различных препаратах реакционных центров (РЦ) пурпурной фототрофной бактерии *Rhodobacter sphaeroides*. Были изучены РЦ с однократно восстановленным (парамагнитным) и дважды восстановленным (диамагнитным) первичным акцептором, а также РЦ с удаленным акцептором. В РЦ с удаленным первичным акцептором дополнительно вносились точечные мутации, в результате которых на поверхность белковой глобулы были помещены цистеины на разных расстояниях от $^3\text{БХл}$. Это позволило провести контролируемое ковалентное связывание спин-метки MTSL и изучить влияние внесенного радикала на динамику триплетных пигментов. Комплекс данных, полученных с использованием импульсного фотолиза в магнитном поле и спектроскопии ЭПР, подтверждает гипотезу об РТП механизме тушения состояний $^3(\text{Б})\text{Хл}$.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-00-0207 (К).

[1]. Di Mascio P., Cadet J. et al. Singlet Molecular Oxygen Reactions with Nucleic Acids, Lipids, and Proteins // Chem. Rev., 2019, vol. 119, p. 2043.

Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозитов на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Co и Ni-Fe

Радченко Д.П., Запорожкова И.В.
ВолГУ, Волгоград

На сегодняшний день создание композитных материалов является перспективным направлением на пути создания новых материалов с заданными характеристиками. В качестве основы для композита может выступать пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН). Введение в него наночастиц магнитомягких металлов позволяет получать поглощающие электромагнитные излучения материалы с заданными характеристиками.

В данной работе выполнено исследование структуры и электронно-энергетического строения монослойного ППАН с введенными парными композициями атомов металлов Ni-Co и Ni-Fe и проведено сравнение некоторых характеристик полученных композитов Ni-Co/C и Ni-Fe/C. В обоих случаях изучался молекулярный кластер (МК) монослоя с металлическими атомами, замещающими основные атомы ППАН в центре кластера. Для расчетов использовался метод функциональной плотности DFT (Density Functional Theory) с функционалом B3LYP и базисным набором cc-pvdz. В результате анализа оптимизированной геометрии системы установлено, что планарность монослоя ППАН была сильно нарушена. Энергия связи D приведена в таблице 1.

Таблица 1 — Энергия связи металлокомпозитов на основе ППАН

Вариант ППАН	D , эВ
Ni-Co/C	-9,16
Ni-Fe/C	-9,39

Энергия связи D рассчитана по формуле:

$$D = \frac{\sum(E_{\text{ат}} * n_{\text{ат}}) - E_{\text{сис}}}{N} \quad (1)$$

где $E_{\text{ат}}$ — энергия одного из атомов, составляющих МК,
 $n_{\text{ат}}$ — количество атомов, участвующих в образовании МК,
 $E_{\text{сис}}$ — энергия системы.

Полученные значения сравнимы с энергией связи ППАН без металлов, что свидетельствует о стабильности данных металлокомпозитов.

Заряды атомов металлов представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Значения зарядов атомов металлов в МК наноккомпозитов

Заряд, эВ	Ni	Co	Fe
Композит			
Ni-Co/C	0,565	0,509	—
Ni-Fe/C	0,055	—	0,989

Получение кестеритных пленок CZTS(Se) методом последовательного электрохимического осаждения слоев Cu, Zn, Sn на подложках стекло/Mo

Ракитин В.В.¹, Гапанович М.В.¹, Новиков Г.Ф.^{1, 2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. Ломоносова, г. Москва

Пленки состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x(\text{S}, \text{Se})_2$ (сокращ. CZTS(Se)), имеющие структуру кестерита, являются многообещающим материалом для тонкопленочной солнечной энергетики. Однако рекордный КПД батарей на их основе за последние несколько лет не превысил 13 %, что значительно ниже теоретически возможного (30%). Одним из перспективных и достаточно дешевых способов получения кестеритных пленок являются различные жидкофазные методы синтеза, в частности последовательное электрохимическое осаждение слоев с последующей термообработкой прекурсорных слоев в активной атмосфере серы.

В данной работе детально изучены процессы электрохимического осаждения металлов Cu, Zn и Sn на подложках стекло/Mo из различных растворов электролитов и последующей отработки прекурсорных слоев Cu-Zn-Sn в активной атмосфере серы (сульфуризация), а также исследовано влияние условий синтеза на состав получаемых пленок CZTS.

Методом циклической вольтамерометрии определены оптимальные условия получения металлических слоев Cu, Zn и Sn на подложках стекло/Mo из соответствующих растворов электролитов. Показано, что в условиях потенциостатического режима применение электролита, содержащего смесь 0,63 М CuSO_4 и 0,1 М H_2SO_4 , позволяет получать тонкие слои меди на молибденовых стеклах; применение раствора 0,2 М SnSO_4 + 0,2 г/л кумарина а также раствора 0,2 М SnSO_4 + 0,23 М метонсульфоновой кислоты позволяет получать тонкие слои олова на подслое стекло/Mo/Cu; применение раствора 0,2 М ZnSO_4 позволяет осаждать тонкие слои цинка при осаждении цинка.

Впоследствии методом сульфуризации/селенизации прекурсорных слоев Cu-Zn-Sn, полученных последовательным электрохимическим осаждением, получен широкий набор кестеритных пленок CZTS(Se) на различных подложках (в том числе гибких из металлической фольги). Уточнены параметры кристаллической решетки полученных кестеритных пленок. Установлено, что указанные параметры зависят существенным образом от парциального давления селена в реакторе.

Работа выполнена в рамках госзадания №0089-2019-0010.

Получение комплексов включения нитратов циклодекстринов и методы их анализа

*Рахимова М.А., Романова Л.Б., Даровских А.В., Тарасов А.Е.,
Михайлов Ю.М.*

ИПХФ РАН, Черноголовка

Циклодекстрины (ЦД) являются макроциклическими олигомерами α -D-глюкозы, содержащие в молекуле 6, 7 или 8 циклов (α -, β - и γ -ЦД соответственно), и имеют форму усеченных конусов. Интересным и практически значимым свойством ЦД является их способность образовывать комплексы включения (КВ) с различными соединениями типа «хозяин–гость» с чем связано их широкое применение, как в гражданской, так и военной промышленности. Нитрованные ЦД (НЦД) также могут образовывать комплексы с органическими и неорганическими веществами, аналогично исходному циклодекстрину.

Целью настоящей работы являлась отработка способов получения комплексов включения β - и γ -НЦД и методов их анализа. В данной работе была исследована возможность получения КВ β - и γ -НЦД с такими соединениями как изосорбид моонитрат (ИСМ) и никорандил (НК), которые имеют различную форму и величину кристаллов. Для оптимизации процесса комплексообразования было исследовано несколько подходов: метод соиспарения и метод соосаждения, в различных растворителях, например, ацетон, этилацетат и тетрагидрофуран. Установлено, что комплексы β - и γ -НЦД с ИСМ и НК образуются и как соиспарением, так и соосаждением. При этом растворитель не оказывает существенного влияния на комплексообразование НЦД, однако, необходимо учитывать, что сам растворитель также может образовывать комплексы с циклодекстрином, поэтому лучше выбирать растворитель с низкой температурой кипения, такой как ацетон. Доказательство образования комплексов проводилось с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и ДСК. Найдено, что β - и γ -НЦД образуют КВ как ИСМ, так и НК, с различным мольным соотношением компонентов (1:1, 1:2, 1:3). Отработка данного способа позволит в дальнейшем применять оптимизированный метод для получения других КВ β - и γ -НЦД, например, с энергоемкими веществами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-29-01041 офи-м) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Синтез наноразмерных катализаторов гидрирования на основе сульфидов молибдена и вольфрама, активных при низком давлении водорода

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

¹ИНХС РАН, Москва

²МГУ им. М.В.Ломоносова

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наноразмерным дихалькогенидам переходных металлов, в частности, к получению и исследованию физико-химических свойств наноразмерных дисульфидов молибдена и вольфрама – соединений, используемых в качестве катализаторов гидрирования. Большой интерес также представляет исследование катализаторов данного типа в качестве компонента комплексных нанокатализаторов крекинга, для чего необходимо изучение их активности в нетипичных условиях – низкое давление водорода, высокая температура.

В процессе работы проведены экспериментальные исследования по получению молибден- и вольфрамсодержащих нанокатализаторов методом капельного термоллиза и исследована каталитическая активность систем разного состава. Дисперсии формировали в среде парафина П-2, служившего в качестве стабилизатора частиц и сырья для дальнейшего исследования. В качестве источников вольфрама служили паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ и оксид вольфрама WO_3 , а молибдена – парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, в качестве серосодержащего компонента использовался сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и элементарная сера. Применялись разные методы приготовления, катализаторы отличались источником серы, а также наличием или отсутствием дополнительного осернения.

В результате работы получены молибден- и вольфрамсодержащие дисперсии с бимодальным распределением по размерам частиц дисперсной фазы (2-3 и 300-400 нм). Исследование полученных дисперсий в термическом крекинге парафина при температуре 400°C и давлении водорода 7 атм показало, что ряд нанокатализаторов обладает активностью в гидрировании образующихся олефинов, причем степень гидрирования составляет около 30%. Для сравнения в крекинге был испытан нанопорошок сульфида молибдена, который не проявил каталитической активности в гидрировании в данных условиях. Различия по степени гидрирования для различных катализаторов, вероятно, связаны с их фазовым составом. Исходя из полученных результатов, можно отметить, что для формирования более активных в гидрировании нанокатализаторов необходимо дополнительное осернение после их приготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-30046).

Оптимизация условий каталитического крекинга синтетической нефти Фишера-Тропша для достижения максимального выхода лёгких олефинов с помощью композиционного планирования эксперимента.

^{1,2}Сагарадзе А.Д., ¹Паланкоев Т.А., ¹Кузнецов П.С., ¹Дементьев К.И.

¹ИНХС РАН им. А.В.Топчиева, Москва

²МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Динамика спроса на продукты нефтехимии имеет возрастающий характер, при этом наблюдается сокращение мировых запасов ископаемого углеводородного сырья. В связи с этим развиваются так называемые ХТЛ-технологии получения углеводородов из альтернативного сырья. Сырьём для ХТЛ-процессов служат биомасса, уголь природный газ. Продуктом ХТЛ-процессов является широкая фракция линейных углеводородов, которые сами по себе не имеют высокой ценности и нуждаются в последующей переработке.

В работе изучали крекинг жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша (СФТ), полученных в присутствии Со- и Fe-катализаторов, в жестких условиях для селективного получения олефинов C₂-C₄. Исследования проводились на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур 500-675°C и времён контакта 0,1-0,6 с. В качестве катализатора использовался комбинированный катализатор, содержащий цеолиты типа Y и ZSM-5. Применение смеси катализаторов оказывает синергетический эффект и обеспечивает высокий выход олефинов.

Условия крекинга (температура, время контакта) оптимизировали с помощью центрального ротатбельного композиционного плана. Выход продуктов крекинга аппроксимировали с помощью двухфакторных уравнений регрессии второго порядка. Значимость коэффициентов регрессии проверялась с помощью р-критерия.

Показано, что оптимальными условиями крекинга являются температура 650-675 °C и время контакта 0,6 с. В этих условиях выход олефинов C₂-C₄ достигает 55-60%, в том числе выход пропилена 25-30%. Основным фактором, определяющим выход олефинов, является температура; время контакта влияет на соотношение этилена и бутиленов в составе продукта. Значения коэффициентов детерминации для всех полученных уравнений регрессии находятся в диапазоне от 0,8625 до 0,9868, что свидетельствует о высокой релевантности моделей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Синтез TiO_x/Au наноструктурированных систем с заданными свойствами и локальная характеристика их электронной структуры

Сервадий С.Ю., Харитонов В.А., Дохликова Н.В., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии определены особенности морфологии и локальной электронной структуры оксидного слоя титанового покрытия, синтезированного методом терморезистивного напыления на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (ВОПГ). Проведен анализ значений ширины запрещенной зоны, определено содержание кислорода в оксиде на поверхности титанового покрытия и зависимость локальных характеристик покрытия от условий окисления. Установлены условия синтеза на поверхности титана золотых наночастиц методом пропитки, определены их морфология и электронная структура.

Методом терморезистивного напыления в вакууме на поверхности ВОПГ были синтезированы два образца титановых покрытий. Первый из них был извлечен из установки и оставался на воздухе при комнатной температуре в течение 30 суток. Второй образец был подвергнут прокаливанию в кислороде ($T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} \sim 100$ торр, $t = 13$ ч.).

Измерение ширины запрещенной зоны в различных точках образца позволило составить карту распределения оксидной фазы по поверхности и гистограмму частотного распределения различных значений ширины запрещенной зоны для обоих образцов. Максимум частотного распределения ширины запрещенной зоны для образца, окислявшегося на воздухе, составляет ~ 0.8 эВ, а для прокаленного образца ~ 1.8 эВ. Таким образом, варьируя температуру и продолжительность прокаливания, можно получить покрытие TiO_x с заданным значением ширины запрещенной зоны. Сравнение измеренных значений со справочными позволяют оценить содержание кислорода в поверхностном слое титанового покрытия. Можно сказать, что состав образующегося оксида в обоих случаях соответствует TiO_x , где $1.75 < x < 2$.

На поверхности титановой подложки были синтезированы наночастицы золота методом пропитки с последующим прокаливанием в вакууме. В качестве прекурсора был использован водный раствор HAuCl_4 с концентрацией металла 2.4×10^{-5} г/мл. В результате синтеза на поверхности титана образовались наночастицы золота, размер которых составляет 5-10 нм. Значительная часть наночастиц входит в кластеры. Наночастицы обладают проводимостью металлического типа. Степень заполнения подложки наночастицами составляет 11-19 %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00020.

Электронное строение и адсорбционные свойства покрытий на основе наночастиц меди и никеля

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

В данной работе методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) определены морфологические, а также адсорбционные и каталитические свойства моно и биметаллических наноструктурированных покрытий на основе наночастиц никеля и меди, синтезированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

Медно-никелевые покрытия были синтезированы методом пропитки подложки растворами прекурсоров $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующим термическим разложением в вакууме. Режим прогрева при температуре 800 К в течение 20 часов позволил получить покрытие, состоящее из сфероидальных частиц с характерными размерами 4-6 нм. СТС измерения показали, что поверхность наночастиц (НЧ) покрыта тонким слоем оксида, обедненного кислородом и содержащего большое количество дефектов.

Экспозиция образца в H_2 (2000 Л) не привела к восстановлению оксида. Некоторое количество водорода адсорбировалось на поверхности наночастиц. Последующая экспозиция образца при комнатной температуре в CO (2000 Л) привела к восстановлению оксида на поверхности НЧ, кроме того на отдельных частицах за счет взаимодействия CO с водородом, адсорбированным на их поверхности, наблюдалось образование адсорбированных формил-радикалов HCO . Также, некоторая часть адсорбированного водорода взаимодействовала с остатками кислорода, находящегося на поверхности НЧ в связанной форме с образованием OH -групп. Длительная выдержка образца (порядка 500 часов) в условиях сверхвысокого вакуума привела к десорбции имеющихся адсорбатов с поверхности образца. Установлено, что для монометаллических покрытий на основе наночастиц никеля и меди образование радикалов HCO , адсорбированных на поверхности НЧ, не наблюдается при последовательной экспозиции образцов в H_2 и CO .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 18-73-00195).

Адсорбция комплексов кукурбит[7]урида с катионами щелочных металлов на межфазной границе электрод/раствор

Свиридова Л.Н.^а, Стенина Е.В.^а, Стенин В.Ф.^б

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова

^бМЦАИ РАН

Целью настоящего исследования является изучение адсорбционных явлений на границе электрод/раствор в системах, содержащих комплексы кукурбит[7]урида (CB7) с катионами щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Cs^+). Константа комплексообразования ($\lg K_s$) комплекса $\text{CB7} \subset \text{Na}^+ = 2.89$. Комплексообразование CB7 с катионами K^+ , Cs^+ впервые исследовано в настоящей работе.

C, E -зависимости были получены в 0.1M растворах Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Cs_2SO_4 в присутствии 10^{-4}M CB7 при противоположных направлениях развертки потенциала и при разных временах выдержки электрода при каждом потенциале. При отрицательных зарядах поверхности адсорбционный слой формируется преимущественно катионным комплексом, при положительных зарядах проявляется адсорбция нейтральных молекул CB7.

Вывод о прочности комплексов, формирующихся в этих системах, может базироваться на данных по расположению области потенциалов адсорбции, которая зависит от заряда адсорбирующейся частицы. Идентичность C, E -зависимостей для исследованных катионов свидетельствует, что константы комплексообразования для $\text{CB7} \subset \text{K}^+$ и $\text{CB7} \subset \text{Cs}^+$ близки к K_s для $\text{CB7} \subset \text{Na}^+$.

Различия в свойствах и формировании адсорбционных слоев комплексов кукурбитурилов при противоположных направлениях развертки потенциала можно объяснить тем, что при сканировании потенциала к положительным потенциалам одновременно с десорбцией происходит перестройка ранее сформированного адсорбционного слоя, а при противоположном направлении развертки идет формирование слоя адсорбата одновременно с диффузионным подходом адсорбирующихся частиц из объема раствора.

С использованием метода регрессионного анализа рассчитаны адсорбционные параметры.

Кинетическая модель реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 в метилпеларгонат

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Гидрокарбалкоксилирование алкенов спиртами и СО, катализируемое гомогенными палладиевыми системами, позволяет получать ценные сложные эфиры одностадийным синтезом в мягких условиях. При использовании линейных алкенов, как правило, реакция осложняется образованием изомерных сложных эфиров. С практической точки зрения интерес представляет получение кинетических моделей гидрокарбалкоксилирования, отражающих совокупное влияние различных участников реакции на ее скорость как в области начальных скоростей, так и глубоких конверсий реагентов.

Данная работа посвящена гидрокарбометоксилированию октена-1 при катализе системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3$ – п-толуолсульфокислота. Основным продуктом реакции – сложный эфир линейного строения метилпеларгонат – представляет интерес как потенциальный полупродукт в получении лекарственных субстанций для противоревматических мазей.

Однофакторные эксперименты по изучению влияния давления СО, концентраций метанола и компонентов каталитической системы проводили в периодическом реакторе в среде толуола при 378 К. В ходе опытов отбирались пробы реакционной массы, которые анализировались методом ГЖХ. Методики экспериментов и анализа приведены в работе [1]. Во всех опытах реакция сопровождалась образованием трех изомерных продуктов – метиловых эфиров нонановой (пеларгоновой), 2-метилоктановой и 2-этилгептановой кислот. Основным продуктом являлся наиболее ценный метилпеларгонат.

Впервые получена кинетическая модель реакции образования метилпеларгоната в результате гидрокарбометоксилирования октена-1, работающая на всем протяжении реакции до глубоких конверсий, достигающих 92,5 %. Объяснение установленным закономерностям в изменении скорости гидрокарбометоксилирования октена-1 дано в рамках представлений о кислотнокаталитической изомеризации октена-1 в октен-2, гидридном многомаршрутном механизме образования сложных эфиров и реакциях лигандного обмена между каталитически неактивными палладиевыми комплексами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области, договор ДС/130 от 29.10.2018.

Литература

1. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 25-33.

Активность композитных катализаторов на основе пиролизованной целлюлозы в синтезе Фишера-Тропша.

Сергеев Д.И., Иванцов М.И., Куликова М.В.
Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

Одним из современных направлений развития в области нанотехнологий является создание композитных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов и их соединений. Такие материалы обладают каталитической активностью и могут быть использованы для нефтехимических процессов. Одним из таких процессов является синтез Фишера-Тропша. С его помощью можно получать из смеси монооксида углерода и водорода жидкие и газообразные углеводороды, а также кислородсодержащие соединения.

В работе исследовали влияние температуры синтеза и концентрации промотора (калия) на физико-химические и каталитические свойства композитных материалов, полученных термической деструкцией совместной системы соли металла и целлюлозы.

Показано, что при увеличении температуры синтеза катализатора его активность, которая определяется степенью превращения исходного сырья, снижается (с 95% для катализатора, полученного при 250°C до 40% для 500°C). Подобным образом изменяется и селективность образования углеводородов состава C_{5+} (32% для температуры получения 250°C, 24% для 350° и 17% для 500°C). Кроме того, установлено, что зависимость выхода оксигенатов от температуры получения катализатора имеет максимум при 350°C (до 20 г/м³).

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что увеличение температуры деструкции приводит к укрупнению частиц (1-2 нм в катализаторе, полученном при 250°C, и 6-10 нм при 500°C). Данный факт согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Фазовый состав композитов представлен преимущественно магнетитом, что свидетельствует о восстановлении металла продуктами деструкции полимера.

Традиционно, для изменения селективности, протекающих в процессе гидрирования монооксида углерода, реакций применяют соединения калия. Для установления влияния промотора на свойства композитного катализатора содержание калия варьировали от 1 до 6 % от массы железа. Показано, что добавка калия не оказывает значительного влияния на структуру композита, однако способствует увеличению активности, особенно при температурах СФТ 260-280°C (конверсия в присутствии образцов, содержащих 6% калия, составляет 82%, 4% калия – 50%, 1% калия – 15%). Наибольший выход углеводородов C_{5+} достигается при содержании калия 4% и составляет 130 г/м³, с долей твердых парафинов до 30 %.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного и низкомолекулярного полиэтиленов: синтез и свойства.

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенников В.Г.,
Гринев В.Г., Новокишова Л.А.
ИХФ РАН, Москва*

Цель настоящей работы – модификация технологических и эксплуатационных характеристик сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в него добавок низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) непосредственно в процессе синтеза. Для создания таких реакторных полимерных смесей (РПС) был применен метод двухстадийной последовательной полимеризации этилена на гомогенном металлоценовом катализаторе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ /метилалюмоксан. Варьирование условий отдельных стадий полимеризационного процесса позволило изменять молекулярную массу низкомолекулярной составляющей и направленно регулировать свойства смесей СВМПЭ/НМПЭ. Синтезированы РПС на основе СВМПЭ с молекулярной массой $M_w=1000$ кг/моль, включающие от 10 до 70 масс.% НМПЭ с $M_w=160$ кг/моль. Изучены морфология и физико-механические свойства полученных полимерных материалов в зависимости от состава РПС и последовательности стадий полимеризационного процесса.

Установлено, что в зависимости от последовательности стадии получения компонентов РПС в смесях одинакового состава изменяется морфология частиц образующего полимера. Методом ДСК показано наличие в материале единой кристаллической фазы. С увеличением содержания низкомолекулярной фракции в СВМПЭ/НМПЭ наблюдается повышение степени кристалличности материала (α ,%) от 54,3% для немодифицированного СВМПЭ до 73 % для НМПЭ, причем значение α для всех смесей было выше величины, рассчитанной по правилу аддитивности. Исследование деформационно-прочностных характеристик полученных образцов, показало, что смеси НМПЭ/СВМПЭ обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению со смесями СВМПЭ/НМПЭ одинаковых составов. Изменение величин напряжения при пределе текучести, удлинения при пределе текучести, напряжения при разрыве и модуля упругости для смесей СВМПЭ/НМПЭ согласуется с правилом аддитивности. Однако, для удлинения при разрыве (ϵ_r ,%), величины, характеризующей пластические свойства материала, наблюдается синергетический эффект. Например, для смеси НМПЭ/СВМПЭ состава 50/50 масс.% относительное удлинение при разрыве составляет 770%, что более чем в 1,5 раза превышает величину, рассчитанную из простого правила аддитивности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (мол_а № 18-33-00825), часть работы касающаяся исследования морфологии частиц синтезированного полимера выполнена согласно Гос. Заданию 44.6

Особенности модификации монтмориллонита для наполнения электрореологических жидкостей

Столярова Д.Ю.^{1,2}, Городов В.В.², Анисимов А.А.³, Музафаров А.М.^{2,3}, Чвалун С.Н.¹

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, Москва
3. ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) являются современными и перспективными материалами, принадлежащими к классу «умных материалов». ЭРЖ обычно представляют собой суспензии легко поляризуемых частиц в диэлектрической жидкой среде, способные моментально изменять свои механические свойства под воздействием внешних электрических полей переходя из вязкотекучего состояния в упругое. ЭРЖ имеют большое количество потенциальных применений в качестве рабочего тела для управляемых амортизационных систем, муфт сцепления, в микрофлюидике для создания лабораторий на чипах. Одним из слабых мест подобных суспензий является низкая седиментационная устойчивость, что накладывает ряд ограничений для повсеместного внедрения ЭРЖ в устройства.

В работе, с целью повышения седиментационной устойчивости ЭРЖ, была проведена модификация наполнителя четвертичными аммониевыми солями на телехеликовых полидиметилсилоксанах с двумя длинами силоксановых блоков. Бифункциональные кватернизованные силоксаны призваны обеспечить сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, изменить диэлектрическую проницаемость и проводимость наполнителя, а разные длины полидиметилсилоксановых цепей в модификаторах (~40 и ~115 звеньев) – повлиять на скорость седиментации.

Процесс модификации сопряжен с рядом трудностей обусловленных существенным различием в гидрофильности компонентов и образованием водорастворимых побочных продуктов реакции (хлорид натрия), которые были преодолены путем применения осушенных полярных растворителей и введением дополнительной стадии водной экстракции.

Диэлектрические характеристики полученных порошков были исследованы методом широкополосной импедансной спектроскопии при комнатной температуре и частоте 1 Гц (долгие времена релаксации). Проведено сравнение полученных порошков с исходной натриевой формой монтмориллонита и полидиметилсилоксаном, описано влияние длины силоксанового блока модификатора на диэлектрическую проницаемость и проводимость наполнителей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-01123 мол_а.

Применение источника синхротронного излучения для исследования структуры модифицированных наполнителей электрореологических жидкостей

Столярова Д.Ю.^{1,2}, Городов В.В.² Кузнецов Н.М.¹, Музафаров А.М.², Чвалун С.Н.¹

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – вещества, которые относятся к классу, так называемых, «умных» материалов, реологические и механические свойства которых (вязкость, предел текучести, модуль сдвига и др.) изменяются при наложении внешнего электрического поля (ВЭП), что открывает широкие возможности их технологического применения в электронике, робототехнике и конструкторском деле.

Предметом исследования служили образцы промышленного и модифицированного кватернизованными силоксанами монтмориллонита (ММТ), для последующего применения в качестве наполнителей ЭРЖ. ММТ был модифицирован четвертичными аммониевыми солями на телехеликовых полидиметилсилоксанах с несколькими длинами силоксановых блоков, с целью управляемой интеркаляции межслоевого расстояния и гидрофобизации поверхности пластин ММТ. Бифункциональные кватернизованные силоксаны призваны в последующем обеспечить сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде ЭРЖ (полидиметилсилоксану), изменить диэлектрическую проницаемость и понизить проводимость наполнителя (относительно исходного ММТ натриевой формы), а разные длины полидиметилсилоксановых цепей в модификаторах – предсказуемо повлиять на межплоскостное расстояние.

Для исследования структуры полученных порошков и их суспензий в полидиметилсилоксане использовали Курчатовский источник синхротронного излучения. В работе сравниваются¹ особенности строения и обсуждается влияние длины силоксанового блока модификатора (~40, ~70 и ~115 звеньев) на структуру полученных наполнителей. Показано влияние модификаторов ММТ на степень интеркаляции и эксфолиацию наполнителя при диспергировании в силиконовое масло.

Литература:

1. D.Yu. Stolyarova et al. J. Appl. Polym. Sci., 2019, 136, 47678.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-01123 мол_а.

Специфическое взаимодействие аминогруппы с π -электронами графитированной термической сажи

Терентьев А.В., Варфоломеева В.В.
Самарский университет, г. Самара

В работах [1, 2] было показано, что при адсорбции ароматических спиртов на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) возможно образование межмолекулярной водородной связи (ММВС) с π -электронами адсорбента. Для атома водорода ОН-группы необходимо использовать потенциал описывающий ММВС с учётом направленности. Для ароматических аминов при расчётах термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) используют атом-атомный потенциал (ААП), учитывающий только дисперсионные взаимодействия. Соответствие полученных теоретических результатов с экспериментальными данными не решается без использования эмпирических поправок. Целью настоящей работы является определение возможности образования ММВС $\text{NH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ и границ применимости ААП атома азота при адсорбции аминов на ГТС.

Анализ экспериментальных и расчётных величин удерживания различных аминов показали возможность проявления слабого специфического взаимодействия НН-группы с поверхностью ГТС. К этому же выводу привело сравнение значений поляризуемости, диамагнитной восприимчивости, молекулярной массы и донорно-акцепторных свойств атомов азота, кислорода и углерода и используемых в настоящее время эмпирических поправок. Использование ААП, описывающих только неспецифическое взаимодействие, например, в форме Леннарда-Джонса или Бакингема–Корнера, может дать хорошие результаты при одинаковой направленности донора водородной связи к акцептору. То есть, изменение пространственной ориентации аминогруппы может приводить к значимому увеличению погрешности расчёта от экспериментальных значений. Чтобы учесть специфическое взаимодействие адсорбат–адсорбент при образовании водородной связи $\text{NH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$, необходимо использовать потенциал, который учитывает направленность протонодонорной группы к поверхности ГТС:

$$\Phi_{\text{НВ}} = \left(\frac{A_{\text{НВ}}}{r^{12}} - \frac{C_{\text{НВ}}}{r^{10}} \right) \cdot \cos \gamma,$$

где γ – угол отклонения от прямой для водородной связи; $A_{\text{НВ}}$ и $C_{\text{НВ}}$ – параметры потенциала; r – расстояние между атомом водорода и акцептором водородной связи.

[1] Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58. № 3. С. 586-613. [2] Терентьев А.В., Варфоломеева В.В. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 2028-2034.

Численное моделирование релаксации предварительно колебательно-возбуждённой СО во фронте ударной волны

Куликов С.В., Терновая О.Н., Червонная Н.А.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методом Монте-Карло нестационарного статистического моделирования [1] численно изучалось течение предварительно колебательно-возбуждённой окиси углерода через фронт ударной волны на ударной трубе (УТ). В канал низкого давления УТ первоначально помещалась окись углерода с колебательной температурой 5500К. При этом, температуры поступательных и вращательных степеней свободы равнялись 292К. Камера высокого давления УТ заполнялась в начале полностью равновесным газом-толкателем H_2 . Для описания релаксации вращательных и колебательных степеней свободы использовалась модель со стоком энергии [1]. Параметры этой модели подобраны так, чтобы зависимость времени колебательной релаксации СО и H_2 от температуры соответствовала реальности. Несмотря на то, что поступательная температура в ударно-нагретом газе (в пробке) доходила до 3500 – 4000К спад колебательной температуры в пробке СО был незначителен.

1. Куликов С.В., Червонная Н.А., Терновая О.Н. // Журнал технической физики, 2016, т . 86, вып. 8, с. 42.

Взаимодействие лиганд-связывающего домена андрогенового рецептора с галетероном и его новыми аналогами – потенциальными мультитаргетными лекарственными агентами

Ткачёв Я. В.¹, Латышева А.С.², Золотцев В.А.²

1. Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва

2. Институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва

Андрогеновый рецептор (АР) играет важнейшую роль в сигнальных механизмах, управляющих пролиферацией клеток. АР является важнейшей лекарственной мишенью в терапии рака предстательной железы, и, учитывая резистентность его мутантных форм к существующим ингибиторам канонической изоформы АР (бикалутамид), поиск новых ингибиторов продолжается.

Галетерон – стероидный ингибитор АР, воздействующий на несколько стадий сигнального пути (т.н. «мультитаргетный фармакофор»). Известна структура его комплекса с одним из ключевых ферментов стероидогенеза – СYP17, а также то, что он может взаимодействовать непосредственно с лиганд-связывающим доменом АР [1]. В данной работе были построены модели структур комплекса АР с галетероном и его аналогами (производными андроста-5,16-диена), методами молекулярной динамики и докинга совместно со статистическими методами. Для описания конформации лиганда в активном центре был разработан метод, при котором ориентация лиганда определялась тремя независимыми компонентами кватерниона вращения наиболее жесткой системы связанных атомов лиганда («якоря»), и набора двугранных углов для описания внутренних степеней свободы. Такой метод является универсальным, и подходит как для стероидных, так и нестероидных лигандов. Был произведен докинг исходных лигандов к каждому кадру траектории (10 пс), затем были отброшены модели с энергиями, превышающими минимальное ее значение более, чем на 4 ккал/моль. Полученный набор структур был классифицирован с помощью метода DBSCAN [2] для определения наиболее выгодных конформаций.

Объемный заместитель в боковой цепи не позволяет ему связаться с СYP17 образом, аналогичным галетерону [3]. Тем не менее, модели комплексов аналогов галетерона с лиганд-связывающим доменом АР показывают их аналогичное связывание с АР. Этот результат согласуется с высокой антипролиферативной активностью двух из исследованных соединений в клетках LNCaP и PC-3.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-34-70023.

[1] Gianti E, Zauhar RJ. *J. Chem. Inf. Model.* 2012, 52:2670

[2] Campello, R. J. G. B.; Moulavi, D.; Sander, J. *PAKDD 2013, Lecture Notes in Computer Science* 7819, 160.

[3] Zolottsev VA, Tkachev YV, Latysheva AS, et. al. *Steroids* 2018, 129:24

Сравнительное моделирование взаимодействия фуллерена C₆₀ с арил-углеводородным рецептором человека

Ткачёв Я.В.¹, Шершакова Н.Н.², Кожихова К.В.², Турецкий Е.А.², Андреев С.М.²

¹Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва

²ФГБУ ГНЦ Институт иммунологии ФМБА России, Москва

Фуллерен C₆₀ и его производные обладают множеством биологических эффектов, включая противовоспалительные, противовирусные, противоаллергические и ряд других, но в то же время, ни механизм его биологического действия, ни его первичные молекулярные мишени в клетке до сих пор не установлены. Химически наибольшее сходство фуллерены имеют с молекулами ароматических углеводов, и это, в свою очередь, предполагает сравнение механизма его активности с некоторыми природными ароматическими лигандами, механизм действия которых точно установлен, включая идентификацию клеточных рецепторов. Хорошо известным рецептором для ароматических лигандов является арил-углеводородный рецептор (AhR), который функционирует как активируемый фактор транскрипции и интенсивно экспрессируется в эпидермальных кератиноцитах. AhR активируются полиароматическими углеводородами (ПАУ) и многими родственными структурами, включая триптофан и его производные. Хотя их связывание стимулирует, в первую очередь, окислительную детоксикацию ПАУ, как ксенобиотиков, однако некоторые лиганды посредством AhR обеспечивают сигнальный процессинг, обеспечивая противовоспалительный ответ, а также ряд нормальных физиологических эффектов, включая биоэффекты, типичных для действия фуллерена. В этой работе мы оцениваем *insilico* способность фуллерена специфически взаимодействовать с молекулой AhR, беря для сравнения хорошо известный активный лиганд FICZ.

Методом гомологичного моделирования была построена структура PAS-B домена арил-гидрокарбонового рецептора AhR человека (структура шаблона 3F1P [1]). Структура была уточнена методом молекулярной динамики, и было показано, что объем внутренней полости недостаточен для такого объемного лиганда, как фуллерен C₆₀. В структуре имеется два канала (E1 и E2), соединяющих внутреннюю полость с внешней поверхностью PAS-B домена. Из траекторий МД длиной 500 нс для комплексов, содержащих молекулу C₆₀ вблизи поверхностных участков этих каналов, следует, что такое связывание с каналом E2 является устойчивым, и приводит к блокировке этого канала. Методом докинга были построены модели связывания 6-формилиндола(3,2-b)-карбазола (FICZ, [2,3]), известного лиганда AhR, со свободным PAS-B и с комплексом PAS-B-C₆₀ (E2). Результаты показывают, что этот лиганд может связываться как во внутренней полости PAS-B, так и в канале E2. Расположение этого лиганда в канале E2 приводит к блокировке канала E2, то есть, к эффекту, аналогичному C₆₀. Следовательно, возможно наблюдение сходных биологических эффектов такого режима связывания для молекул FICZ и C₆₀.

Расчет траекторий МД производился с помощью программы gromacs-2019 (потенциал CHARMM36), для анализа траекторий использовалась программа VMD и пакет статистических вычислений R. В работе был использован метод, разработанный для конформационного анализа лигандов, связанных с белком-мишенью, с помощью метода кластеризации DBSCAN [4], для определения наиболее устойчивых структур PAS-B и его комплексов с FICZ. Работа поддержана грантом РФФИ №19-34-70023.

- [1] FuCao, XiaolinLi, *et.al. EnvToxicolPharmacol* 2013 36(2):626-635
- [2] Rodica P. Bunaciu, Holly A. Jensen, *et.al.* 2015 *PLoS ONE* 10(8):e0135668
- [3] Rannug A, Rannug U. 2018 *Crit Rev Toxicol.* 48(7):555-574
- [4] Campello, R. J. G. B.; Moulavi, D.; Sander, J. *PAKDD 2013*, Lecture Notes in Computer Science 7819, 160.

Симметричные свойства детерминистических броуновских рэтчетов

И.В. Шапочкина¹, Y. Teranishi², В.М. Розенбаум³, Л.И. Трахтенберг⁴

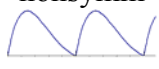
¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Institute of Physics, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan

³Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

⁴ФИЦ ХФ РАН, Москва

В неравновесных системах отсутствие, скорее чем наличие направленного потока частиц вопреки разрушению пространственной симметрии является истинно нестандартной ситуацией [1]. Ключевую роль в разрешении/запрещении возникновения рэтчет-эффекта играют явные и скрытые симметрии наноразмерных систем. В таблице обобщены симметричные свойства пульсирующих рэтчетов с мультипликативной структурой потенциальной энергии наночастицы вида $U(x,t) = w(x)\sigma(t)$, и соответствующей ей силы, $F(x,t) = g(x)\sigma(t)$, $g(x) = -dw(x)/dx$ [2]. Их анализ свидетельствует о нетривиальной связи между возникновением рэтчет-эффекта и симметриями сомножителей в $F(x,t)$.

симметрии по x		симметрии по t ($\sigma(t)$)				
$w(x)$	$g(x)$	nonsymm	sh	s	a	u
			even	odd (o-d)	0 (o-d)	even (o-d)
		even	even	even 0 (o-d)	even 0 (o-d)	even 0 (o-d)
		odd	0	odd	odd 0 (o-d)	0
		0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0

Информация в ячейках означает отсутствие рэтчет-эффекта (“0”), четность (“even”) и нечетность (“odd”) функционала $\nu\{F(x,t)\}$ (средней скорости рэтчета); “(o-d)” подчеркивает, что свойства справедливы только в режиме сверхзатухания.

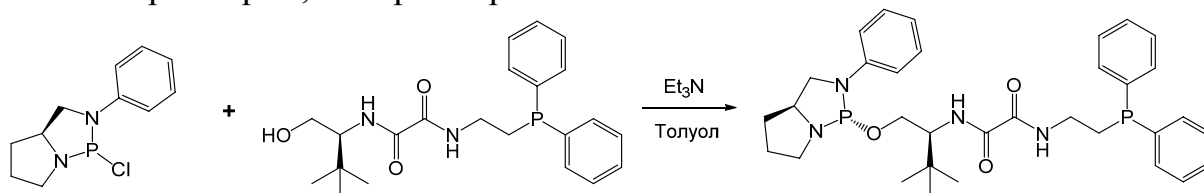
[1]. P. Reimann, Phys. Rev. Lett. **86**, 4992 (2001).

[2]. V. M. Rozenbaum, I. V. Shapochkina, Y. Teranishi, L. I. Trakhtenberg, JETP Lett. **107**, 506 (2018); Phys. Rev. E (submitted for publication, 2019).

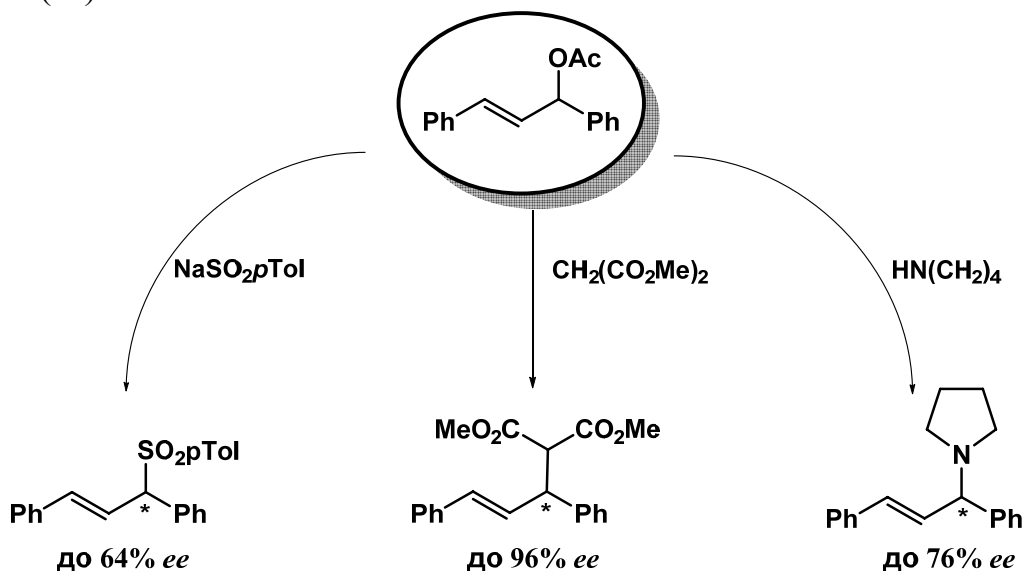
Новый *P,P**-бидентатный фосфино-диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

Трунина В.М., Максимова М.Г.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

P,P-бидентатные фосфино-фосфитные лиганды находят широкое применение в самых разнообразных асимметрических превращениях. Однако, использование таких стереоселекторов в Pd-катализируемом аллильном замещении встречается относительно редко, при этом далеко не всегда удается достичь значений энантиомерных избытков свыше 90%. Прямым фосфорилированием гидроксилсодержащего амида синтезирован фосфино-диамидофосфитный лиганд, обладающий асимметрическим атомом фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидинового цикла. 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-катализируемом аллильном сульфонилировании, амминировании и алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 64%, 76% и 96 % энантиомерных избытков (*ee*) соответственно.



Конформационная подвижность и ИК-спектры трет-бутиловых пероксиэфиров карбоновых кислот. Молекулярное моделирование

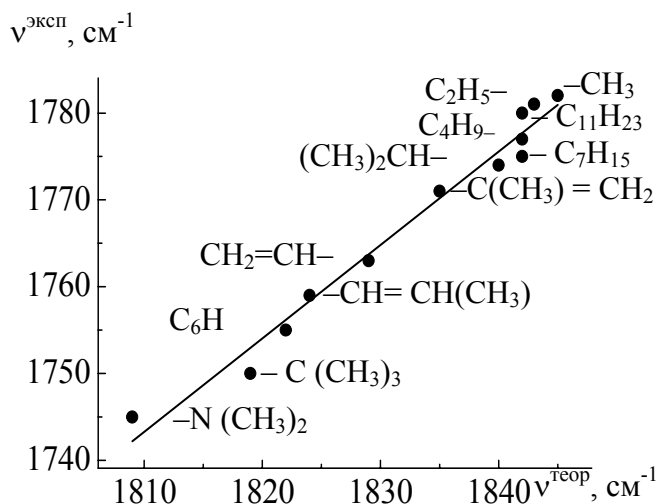
Туровский Н.А., Башкова М.В., Дорошкевич В.С.
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк

ИК-спектроскопия широко используется для идентификации пероксиэфиров и кинетических исследований реакций с их участием, что обусловлено наличием в спектрах характеристического по частоте и форме синглета в области 1750-1820 см^{-1} , соответствующего поглощению карбонильной группы ацилпероксидного фрагмента. Комбинация экспериментальной и компьютерной ИК-спектроскопии позволяет выполнить корректную и надежную идентификацию пероксидов, выявить наличие и положение характеристических частот.

В работе представлены результаты конформационного анализа и молекулярного моделирования ИК-спектров трет-бутиловых пероксиэфиров карбоновых кислот ($\text{R-C(O)O-OC(CH}_3)_3$), R: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$, $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3)\text{-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$. Квантово-химические исследования выполнены в приближении полуэмпирических (PM6 и PDDG) и DFT-методов (BLYP, B3LYP, B971, BHandHLYP, X3LYP с базисным набором 6-311G(d,p)).

Определены значения барьеров внутреннего вращения ацилкарбокси молекулярного фрагмента, константы равновесия и состав конформационной смеси $\text{R-C(O)O-OC(CH}_3)_3$. Показано, что в смеси цис- и транс- конформеров $\text{R-C(O)O-OC(CH}_3)_3$ содержание цис-конформера более 70%.

Для трет-бутилового пероксиэфира уксусной кислоты показано наличие линейной зависимости между частотами нормальных колебаний экспериментального и рассчитанного спектров как в приближении PM6 и PDDG методов полуэмпирической квантовой химии так и в приближении DFT квантовой химии. Для исследуемого ряда трет-бутиловых пероксиэфиров карбоновых кислот наблюдается линейная зависимость между экспериментальной и рассчитанной, в рамках метода PM6, частотой нормальных колебаний карбонильной группы.



Синтез пористых каталитических конвертеров с использованием технологического горения для дегидрирования пропана в пропилен.

*Уваров В.И.¹, Алымов М.И.¹, Лорян В.Э.¹, С. В. Уваров¹, Капустин Р.Д.¹,
Шустов В.С.¹, Федотов А.С.², Цодиков М.В.²*

1. ИСМАН РАН, г. Черноголовка

2. ИНХС РАН, г. Москва

Пропилен относится к наиболее важным и сырьевым компонентам современной много тоннажной промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, с сохраняющейся тенденцией к увеличивающемуся спросу на его потребление. Этот полупродукт является базовым мономером для производства пластмасс, каучуков, моющих средств, компонентов моторных топлив и растворителей. Основная сложность при осуществлении данных процессов заключается в их высокой эндотермичности, что обуславливает необходимость применения повышенных температур внутри реактора, в результате чего происходит интенсификация побочных реакций глубокой деструкции углеводородов, приводящих к быстрому закоксуыванию катализаторов. [1]. Поэтому исключительно активно разрабатываются методы целевого получения пропилена, одним из которых является процесс дегидрирования пропана, обеспечивающего получение пропилена с селективностью до 80% и более, что является оптимальным для предприятий, продуктовая линейка которых почти исключительно базируется на использовании пропилена как исходного вещества. Перспективным способом повышения эффективности процессов дегидрирования является использование мембранных реакторов на основе пористых керамических каталитических конвертеров. Эта оригинальная технология позволяет интенсифицировать протекание реакции дегидрирования и, следовательно, повысить селективность процесса по целевым продуктам, главным образом путём уменьшения общей энергетики химического превращения (по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированного катализатора) за счёт улучшенного тепломассопереноса в высокопористой среде каталитического конвертера. Обнаружено, что на синтезированном альфа-алюминий-оксидном конвертере, модифицированном рений-вольфрамовыми активными компонентами с использованием алкоксо-метода, при температуре 600 °С достигается наибольшая селективность по пропилену (~60%). Конвертер Re-W/ α -Al₂O₃ (H₂O:C₃H₈=30:1, P_{парц.} (C₃H₈)=0,03 атм.).

Благодарности:

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант №. 17-13-01270).

Литература

1. Amghizar I., Vandewalle L. A., Van Geem K. M., & Marin G. B. (2017). New trends in olefin production. *Engineering*, 3(2), 171-178, <http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>

Нейтрализация проливов гептила с использованием торфа, шунгитового материала и солей, применяемых для отмывки металлоконструкций

Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.
ИФХЭ РАН, Москва

Гептил – высокотоксичное, реакционноспособное соединение активно используется в качестве одного из компонентов ракетного топлива. При его использовании происходит загрязнение окружающей среды этим соединением и продуктами его трансформации. Существующие технологии нейтрализации проливов гептила довольно разнообразны, однако все они обладают теми или иными ограничениями. Эти ограничения обусловлены как существенными различиями природно-климатических условий их возможного применения, так и накоплением значительных количеств продуктов трансформации гептила. Поэтому разработка технологий нейтрализации, совмещающих достоинства разных методов является актуальной задачей. Известны технологии нейтрализации гептила с использованием шунгитового материала и торфа. Одной из стадий, оказывающих существенное влияние на скорость нейтрализации и процессы накопления продуктов трансформации гептила, является переход гептила на поверхность нейтрализующей субстанции. Для отмывки емкостей от гептила используются растворы солей. Совместное применение растворов отмывочных солей с торфом и шунгитовым материалом позволит существенно ускорить процесс нейтрализации гептила и снизить количество образующихся продуктов трансформации.

Цель настоящей работы – оценка эффективности действия шунгита и торфа в присутствии отмывочных реагентов по отношению к гептилу в различных природно-климатических условиях. Проведены хромато-масс-спектрометрические исследования процессов разложения гептила на поверхности смеси минерального шунгита и торфа в присутствии отмывочных реагентов. Определены концентрационные зависимости процессов разложения гептила и некоторых продуктов его трансформации. Показано, что разрабатываемая технология нейтрализации выгодно отличается от раздельного применения торфа и шунгита как по скорости разложения, так и по отсутствию продуктов трансформации гептила. Предложены кинетические уравнения снижения концентрации гептила в зависимости от времени, исходной загрязненности, соотношения шунгит/торф.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-08-01224-а "Композиционные мембраны на основе минерального шунгита для нейтрализации токсичных компонентов ракетного топлива"

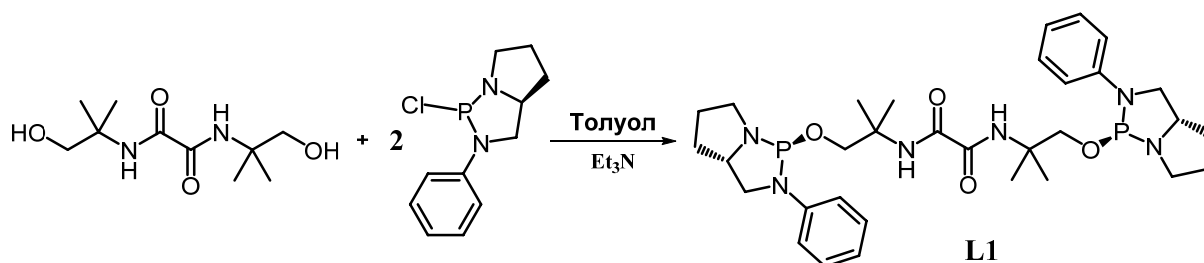
Новый бисдиамидофосфит на основе оксаламида: синтез и применение в асимметрическом металлокомплексном катализе

Фирсин И.Д.

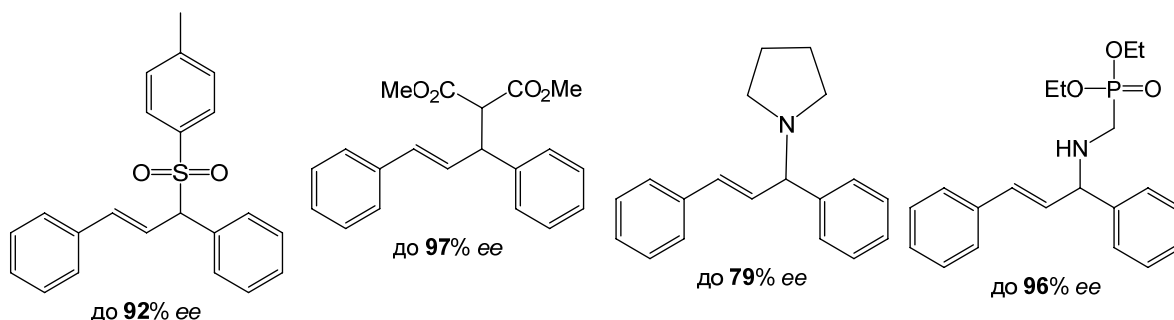
РГУ им. С.А. Есенина, г. Рязань

Хиральные фосфорорганические лиганды вносят значительный вклад в достижения асимметрического металлокомплексного катализа – тысячи фосфорсодержащих хиральных лигандов были успешно применены в различных процессах, катализируемых комплексами переходных металлов. Лиганды фосфитной природы представляют особый интерес, так как характеризуются стойкостью к окислению, простотой получения путем конденсационных процессов и низкой стоимостью.

Прямым фосфорилированием гидроксилсодержащего амида в присутствии избытка Et_3N получен новый бисдиамидофосфит **L1**.



Данный хиральный индуктор был протестирован в реакциях аллильного сульфонирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пара-толуолсульфинатом натрия (до 92% *ee*), алкилирования (диметилмалонатом (до 97% *ee*), аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 79% *ee*). Также данный объект был протестирован в реакции аллильного аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диэтиламинометилфосфонатом, в которой энантиомерный избыток составил 96% *ee*¹.



¹K.N. Gavrilov, I.S. Mikhel, S.V. Zheglov, V.K. Gavrilov, I.V. Chuchelkin, I.D. Firsin, K.P. Birin, I.S. Pytskii, K.A. Paseshnichenko, V.A. Tafeenko, V.V. Chernyshev, A.A. Shiryayev, *Org. Chem. Front.*, 2019,6, 1637-1648.

Влияние давления на межслоевой зарядовый перенос и электронную структуру органического металла (BEDT-TTF)₄MnBr₄(DCB)

Любовский Р.Б.¹, Песоцкий С.И.¹, Зверев В.Н.², Флакина А.М.¹, Торунова С.А.¹,
Жилыева Е.И.¹, Любовская Р.Н.¹

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. ИФТТ РАН, г. Черноголовка

Исследовано поведение межслоевого сопротивления и магнито-сопротивления в квазидвумерном двухслойном органическом металле (BEDT-TTF)₄MnBr₄(C₆H₄Cl₂) при нормальном давлении и при приложении гидростатического давления до 4 кбар (BEDT-TTF = бис(этилендитио)-тетратиафульвален). В этом материале, в отличие от традиционных квазидвумерных органических металлов, электронная и молекулярная структура соседних катион-радикальных слоев BEDT-TTF различна. В изученном проводнике чередуются слои BEDT-TTF с металлической и диэлектрической электронной структурой. Подобная конфигурация приводит к некогерентному межслоевому электронному транспорту.

Межслоевое сопротивление при нормальном давлении монотонно растет с понижением температуры вплоть до самых низких температур. Приложение внешнего давления ослабляет рост сопротивления и приводит к появлению немонотонности при температурах ниже 20 К. Такое поведение может быть связано с увеличением вероятности прямого туннелирования электронов на соседний слой из-за сближения слоев под давлением и реализации при низких температурах слабо некогерентного режима переноса. Кроме того, при низких температурах возможно включение механизма переноса по резонансным примесям, роль которых могут играть дефекты, возникшие в результате приложения давления.

В магнитном поле в (BEDT-TTF)₄MnBr₄(C₆H₄Cl₂) наблюдались осцилляции Шубникова–де Гааза. Фурье-спектр при нормальном давлении согласуется с теоретическими расчетами и содержит две фундаментальные частоты $F_\alpha \approx 950$ Тл и $F_\beta \approx 4600$ Тл в поле, перпендикулярном проводящим слоям, соответствующие α и β орбитам. Циклотронные массы, связанные с этими частотами составляют: $m_\alpha \approx 1.9m_0$ и $m_\beta \approx 4.0m_0$, где m_0 -масса свободного электрона. Приложенное давление до 4 кбар увеличивает фундаментальные частоты на несколько процентов. Это, вероятно, связано с уменьшением размеров элементарной ячейки под давлением. Циклотронные массы при этом уменьшаются на величину порядка 20%, что может быть вызвано, в частности, ослаблением электрон - электронного взаимодействия как результата увеличения плотности электронов под действием давления.

Работа выполнена по теме государственного задания № 0089-2019-0011 и при поддержке проектов РФФИ № 18-02-00308 и № 18-02-00280.

Физико-химические основы каталитических процессов с участием норборнадиена

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

РТУ «МИРЭА», МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Разработаны новые технологичные гетерогенные никелевые и палладиевые катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Каталитические свойства двухкомпонентных покрытий на основе борорганических и платиновых наночастиц в реакции разложения аммиака

Харитонов В.А.¹, Сарвадий С.Ю.¹, Уласевич С.А.^{2,3}, Ивашкевич Н.М.², Гришин М.В.¹, Шуб Б.Р.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ИОНХ НАН Беларуси, Минск
3. ИТМО, Санкт-Петербург

Химические свойства покрытий из борорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ [1], нанесенных на различные подложки при каталитическом разложении аммиака [2], а также возможность управления этими свойствами с помощью эффекта подложки и приложенного к подложке потенциала [3], были установлены нами сравнительно недавно. Данная работа посвящена каталитическим свойствам двухкомпонентных нанокатализаторов на основе борорганических наночастиц, и металлических наночастиц Pt в реакции разложения аммиака.

Двухкомпонентные нанокатализаторы создавались путём последовательного нанесения покрытий из наночастиц платины, осажденных из раствора прекурсора $H_2[PtCl_6]$, и борорганических наночастиц (БОН) с характерным размером 14 нм [1] на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Параметры нанесения подбирались таким образом, чтобы создать на поверхности платинового покрытия монослой БОН [4]. Полученные покрытия экспонировались аммиаком в СВВ установке в проточном режиме. После выхода реакции на стационар снимались масс-спектры. Было установлено, что в описанных условиях применение образца с двухкомпонентным покрытием на ВОПГ ускоряет распад аммиака на 7,5% по сравнению с образцом ВОПГ без покрытия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-53-04014 / БРФФИ X17PM-004.

Литература:

1. Слуцкий В. Г., Гришин М. В., Харитонов В. А., Гатин А.К., Шуб Б.Р., Цыганов С.А. // Хим. физика 2013, Т. 32, № 6., С. 85.
2. Гришин М. В., Гатин А. К., Слуцкий В. Г., Харитонов В. А., Шуб Б. Р. // Хим. физика. 2014, Т. 33, №6, С. 73.
3. Гатин А. К., Гришин М. В., Сарвадий С. Ю., и др., // Рос. нанотехнол., 2016, Т. 11, № 1, С. 12.
4. Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика, 2019, Т.38, № 1., С. 10.

Влияние подложки на адсорбционные свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля

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

Адсорбционные и каталитические свойства нанесенных наночастиц во многом зависят от типа подложки [1]. В настоящей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) установлено влияние подложки на адсорбционные свойства покрытий на основе наночастиц (НЧ) золота и никеля по отношению к водороду и кислороду. В качестве подложек были использованы высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и оксид кремния (SiO_2). НЧ золота и никеля были синтезированы методом пропитки подложками водными растворами прекурсоров HAuCl_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим термическим разложением в вакууме.

Установлено, что вне зависимости от типа подложки золото образует покрытие, состоящее из НЧ с характерными латеральными размерами 4-8 нм. Водород диссоциативно хемосорбируется на поверхности золотых НЧ нанесенных как на ВОПГ, так и на SiO_2 . Кислород на поверхности чистых НЧ золота не адсорбируется, однако его адсорбция становится возможной после предварительной обработки покрытий водородом. Результаты взаимодействия с кислородом зависят от типа подложки. Для НЧ золота, нанесенных на поверхность последовательная экспозиция в водороде и кислороде приводит к образованию на поверхности наночастиц хемосорбированных ОН-групп и/или молекул воды. Для НЧ золота, нанесенных на ВОПГ образование адсорбированных молекул воды наблюдается только после последовательной экспозиции в водороде, кислороде и снова водороде.

НЧ никеля, синтезированные методами пропитки образуют на поверхности ВОПГ и SiO_2 покрытия, состоящие из наночастиц с характерными латеральными размерами 2-4 нм. Экспозиция образцов порядка 4000 Ленгмюр (Л) в кислороде привела к окислению наночастиц как для кремниевой, так и для углеродной подложек. Результаты последующего взаимодействия с водородом существенно отличались. Экспозиция 2000 Л в водороде окисленного никелевого покрытия, нанесенного на ВОПГ не изменила строения поверхности наночастиц, в то время как аналогичная экспозиция никелевых НЧ, нанесенных на поверхность SiO_2 привела к частичному восстановлению их поверхности.

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

1. Beatriz Roldan Cuenya, “ Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects” // Thin Solid Films, 518 (2010), 3127–3150

Оптимизация методики расчета каталитических параметров реакции гидролиза цефалоспориновых соединений в активном центре металло-бета-лактамазы

Левина Е.О.^{1,2}, Попинако А.В.¹, Хренова М.Г.^{1,3}

1. ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва
2. Московский физико-технический институт, Москва
3. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

В недавних работах мы показали на примере гидролиза цефалоспориновых соединений в активном центре металло-бета-лактамазы, что в больших биологических системах можно выделить ключевые локальные взаимодействия, количественно оцениваемые из расчётов, которые определяют макроскопические свойства системы [1-3]. В нашем случае макроскопическим параметром является каталитическая константа стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен, а рассчитываемый параметр – сила водородной связи, образующейся в переходном состоянии лимитирующей стадии реакции. Оценки макроскопических параметров из корреляционных соотношений позволяют определить каталитические константы с высокой точностью. Расчет ключевых взаимодействий проводился комбинированным методом квантовой механики / молекулярной механики в варианте DFT(PBE0-D3/6-31G**)/MM(AMBER). Недостатком такого подхода являются большие вычислительные затраты, поэтому в данной работе проводится оптимизация методики расчёта. По результатам исследования предложены варианты расчёта равновесных геометрических параметров менее затратными методами с последующим расчётом электронной плотности в стационарной точке методами более высокого уровня точности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-74-10056) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

1. М.Г.Хренова, А.В. Томилко, В.Г. Цирельсон. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, 60, 141 (2019).
2. M.G. Khrenova, A.V. Krivitskaya, V.G. Tsirelson. New J. Chem. 43, 7329 (2019).

Газификация сланцевой пыли в режиме фильтрационного горения

*Цветков М.В.¹, Салганский Е.А.¹, Зайченко А.Ю.¹, Подлесный Д.Н.¹,
Салганская М.В.^{1,2}*

1. ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В работе проведено экспериментальное исследование воздушной и паровоздушной газификации высокодисперсного горючего сланца в режиме фильтрационного горения с непрерывным впрыском топлива. Проведенный анализ горючего сланца показал следующий усредненный элементный состав (% масс.): С – 28.1; О – 20.7; Н – 3.16; N – 0.04; S – 2.0; зольность – 44%, влажность составляла 2%. Низшая теплота сгорания горючего сланца равнялась 10.5 МДж/кг. Эксперименты проводили с измельченным топливом фракции 63–160 мкм. Средний расход высокодисперсного топлива в экспериментах подбирали таким образом, чтобы углерод топлива преимущественно окислялся с образованием монооксида углерода. Суммарный расход воздуха варьировали от 1000 до 1400 м³/(м²·час), а мольное отношение пар/кислород в газообразном окислителе – от 0 до 2.

Лабораторные исследования проводили в вертикальном шахтном кварцевом реакторе квазинепрерывного действия, внутренним диаметром 66 мм и длиной 500 мм. Объем реактора заполняли инертным материалом (дробленый шамотный кирпич) фракции 7–10 мм с пористостью 0.6.

При газификации пылевидного топлива скорость конвективной тепловой волны определяется движением инертного теплоносителя вдоль оси реактора и зависит от расхода топлива и газифицирующего агента. При увеличении расхода воздуха с 1000 до 1400 м³/(м²·час) происходил рост скорости конвективной тепловой волны с ~0.5 мм/с до ~1.1 мм/с. Добавление пара также увеличивает скорость конвективной тепловой волны.

При увеличении расхода воздуха происходит рост температуры горения с 700 до 850°C и перепада давления с 1250 до 2500 Па/м. При этом давление в реакторе было выше примерно в 3 раза, чем при холодных продувках аналогичных систем при тех же расходах, что связано с увеличением объема газа в результате реакции топлива с окислителем в высокотемпературной зоне и за счет теплового расширения газа.

Измерения элементного состава горючего сланца выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-03-00058 и Государственного задания №0089-2019-0018.

Шлакуемость и температуры плавления золы осадка сточных вод

Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Кислов В.М.

ФГБУН Институт Проблем Химической Физики РАН, г. Черноголовка

Осадок сточных вод (ОСВ) является одним из известных альтернативных источников энергии, представляет собой остаточное вещество от очистки бытовых и промышленных сточных вод. В сухом виде ОСВ можно рассматривать как возобновляемое топливо из-за большого количества органических веществ с достаточно высокой теплотворной способностью. Сжигание ОСВ может вызвать проблемы в работе из-за высокого содержания влаги и большого количества золы.

В настоящее время одним из перспективных методов термической переработки ОСВ является газификация в режиме фильтрационного горения, которая предполагает твердое золоудаление. Основными элементами в золе ОСВ являются Si, P, K, Ca, S, Cl и Na. Щелочные металлы, связанные с серой и хлором, приводят к серьезным эксплуатационным проблемам: шлакованию и коррозии оборудования. Целью работы является изучение шлакуемости и температур плавления золы ОСВ. Осадок сточных вод был предоставлен очистными сооружениями г. Черноголовка Московской области.

Образцы золы ОСВ готовили в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013. Химический состав золы ОСВ в пересчете на оксиды: SiO_2 – 20.25%, Al_2O_3 – 2.95%, Fe_2O_3 – 13.11%, CaO – 26.75%, MgO – 3.37%, Na_2O – 0.63%, K_2O – 3.29%, P_2O_5 – 25.93%, SO_3 – 4.09%. Основно-кислотное соотношение оксидов для золы ОСВ равно 1.66, что относит золу ОСВ к средней степени шлакуемости.

Определение температур плавления золы ОСВ проводили по ГОСТ Р 54238-2010. Экспериментально измеренные температура начала плавления составила $1170 \pm 4^\circ\text{C}$ (DT); температура образования сферы – $1200 \pm 4^\circ\text{C}$ (ST); температура образования полусферы – $1240 \pm 4^\circ\text{C}$ (HT). При температуре $1260 \pm 4^\circ\text{C}$ наблюдали полное плавление образца (FT) и растекание его на керамической подложке.

Рентгенограммы показывают, что основными кристаллическими фазами являются $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, Fe_2O_3 , CaSO_4 , Fe_3O_4 , SiO_2 и CaCO_3 . Присутствие фосфора и железа в золе увеличивает шлакуемость золы из-за образования эвтектик оксида железа с SiO_2 и Al_2O_3 с низкой температурой плавления ($\sim 900^\circ\text{C}$) и образования фосфатов кальция, магния и алюминия.

Измерения химического состава золы ОСВ и её рентгенофазовый анализ выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-08-00244 и Государственного задания №0089-2019-0018.

Термодинамический анализ массопереноса редких металлов в условиях волны фильтрационного горения

Цветкова Ю.Ю.¹, Салганский Е.А.¹, Зайченко А.Ю.¹, Подлесный Д.Н.¹,
Салганская М.В.^{1,2}

1. ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Для теоретического обоснования выбора значений управляющих параметров процесса фильтрационного горения проведен термодинамический анализ поведения металлосодержащих систем в условиях волны горения.

Рассматриваемая система имеет вид $Me_mC_1H_{0.5}O_xS_y$. Доля металла в исходной смеси составляло 0.5 масс.% от доли углерода. Долю кислорода полагали: случай недостатка кислорода даже для окисления углерода до монооксида углерода $x=1$, случай избытка кислорода даже для полного окисления углерода и водорода $x=2.4$ и промежуточный случай $x=1.7$. Так как в углях или нефтях может в небольших количествах присутствовать сера, рассматривали два случая $y=0$ или $y=0.01$. Расчет химических равновесий проводили при атмосферном давлении, варьируя температуру от 300 до 1700 К. Химический состав равновесной смеси рассчитывали с помощью стандартной пользовательской программы «TERRA».

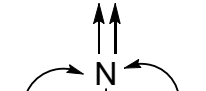
По результатам расчетов металлы поделили на две группы, образующие как конденсированную, так и газообразную фазу и вторая группа – металлы, находящиеся только в конденсированной фазе. К первой группе относятся металлы: Bi, Cd, Cs, Ge, In, Rb, Se, Te, Tl, W. В случае наличия соединений металлов в газовой фазе, как правило, это следующие соединения: металлы, оксиды, гидроксиды, гидриды, сульфиды и сульфаты металлов. В условиях волны фильтрационного горения за счет постоянного испарения и конденсации возможно организовать массоперенос соединений металлов первой группы с целью концентрирования их в определенной зоне реактора. Ко второй группе относятся металлы: Be, Co, Hf, Ga, Li, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb, Zr. Металлы второй группы не могут быть подвергнуты массопереносу в условиях волны фильтрационного горения и будут оставаться в твердых продуктах сгорания (в золе). Их концентрирование будет возможно лишь при наличии большого количества горючей составляющей в исходной смеси. В этом случае за счет выгорания горючей части и сохранения соединений металлов в зольном остатке будет происходить их концентрирование. Концентрирование металлов позволит проводить их дальнейшее извлечение традиционными методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24029-МК и Государственного задания №0089-2019-0018.

Влияние тяжелых атомов брома на магнитную анизотропию триплетных фенилнитренов

Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Корчагин Д.В., Чапышев С.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Используя спектроскопию ЭПР W-диапазона и квантово-химические расчеты, изучено влияние тяжелых атомов брома на D параметры расщепления в нулевом поле и расклад спин-спиновых D^{ss} и спин-орбитальных D^{so} компонент триплетных нитренов **1a-e**. Установлено, что три атома брома в нитрене **1a** почти не оказывают влияния на величину его D параметра. Эффект тяжелых атомов становится значительным только при введении объемных заместителей X и Y в фенильное кольцо, которые способствуют пространственному сближению атомов брома и бирадикального нитренового центра. Обнаруженный эффект мы назвали пространственным эффектом тяжелых атомов на магнитную анизотропию высокоспиновых нитренов. Данный эффект позволяет на 60–70% повысить магнитную анизотропию высокоспиновых нитренов в случае сближения их нитреновых центров с атомами брома на расстояние ~ 3 Е. Обнаруженный эффект может быть полезен при создании новых органических магнитных материалов с высокой магнитной анизотропией.

	D/cm^{-1}	$D^{\text{ss}}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{so}}/\text{cm}^{-1}$	
	1a: X = Y = H	0.993	0.992	0.087
	1b: X = F, Y = N ₃	1.244	0.998	0.364
	1c: X = Y = N ₃	1.369	0.992	0.421
	1d: X = Y = Cl	1.595	0.985	0.610
	1e: X = Y = Br	1.740	0.976	0.765

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00644) и проекта госзадания №0089-2019-0003.

Кросс-конденсация биоксигенатов в присутствии гетерогенных катализаторов

Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Биомасса является широко распространённым и доступным природным сырьём, пригодным для получения энергоносителей и химических продуктов. Большое внимание в последние годы привлекает каталитическая одностадийная кросс-конденсация продуктов биомассы, т.к. этот процесс соответствует критериям «зелёной химии» и является селективным и высокоэффективным, а образование отходов при этом практически не происходит. Реакция кросс-конденсации позволяет увеличить выход целевых продуктов по сравнению с конверсией индивидуального спирта и значительно расширить спектр используемых реагентов.

Продемонстрирована перспективность использования биметаллических систем на основе рения в реакциях конденсации этанола с изопропанолом, глицерином и ацетоном. Обнаружено, что предварительно восстановленный промышленный платино-рениевый катализатор ПР-71 проявляет высокую активность в превращении этанола во фракцию олефинов C_4 - C_{12} и в кросс-конденсации этанола с глицерином, ацетоном и пропанолом нормального и изо строения. Обнаружено, что добавка к исходному этанолу сореагентов увеличивает суммарный выход углеводородных компонентов бензиновой фракции. Показано, что наиболее перспективными сореагентами являются ацетон и глицерин, увеличивающие выход целевой фракции углеводородов C_4 - C_{12} до 60 мас. %.

Показана возможность проведения реакций кросс-конденсации биоксигенатов с целью получения либо алифатических углеводородов, либо высших спиртов и кетонов в присутствии $Re-W/Al_2O_3$ и $Re-Ta/Al_2O_3$ катализаторов. Опеределены оптимальные макрокинетические параметры и найдены условия, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов реакции. Изучена стабильность действия катализатора и показано, что на протяжении, как минимум, 50 часов непрерывного действия катализатор сохраняет свою активность. Обнаружено, что каталитическая активность коррелирует с концентрацией $Re(+7)$ в катализаторе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01068.

Влияние природы носителя Cu-Co-содержащих катализаторов на их свойства

Чудакова М.В., Иванцов М.И., Куликова М.В.
ИНХС РАН, Москва

Проблема утилизации попутного газа весьма актуальна для многих предприятий нефтегазового комплекса и одним из решений может стать переработка нефтяного газа по GTL-технологии в оксигенаты, которые используются в качестве добавки к бензину с целью повышения октанового числа. Ранее в ИНХС РАН были разработаны композитные материалы на основе ИК-пиролизированных полимеров для превращения синтез-газа в оксигенаты и углеводороды C_{5+} по методу Фишера-Тропша. Смешанные спирты могут быть получены в условиях синтеза Фишера-Тропша в присутствии модифицированных катализаторов.

В данной работе методами пропитки и матричной изоляции был сформирован ряд катализаторов на основе оксидных носителей и полимеров различной природы при варьировании температуры и длительности синтеза, природы и концентрации прекурсоров. Была изучена связь между физико-химическими и каталитическими свойствами полученных контактов. Каталитические исследования проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора.

Установлено, что при использовании метода матричной изоляции природа исходного полимера оказывает влияние на фазовый состав и строение конечного композиционного материала и, как следствие, на его каталитическую активность. Использование в качестве прекурсора целлюлозы позволяет сформировать композиционный материал, проявляющий наибольшую каталитическую активность. Важно отметить, что каталитические исследования композитов, полученных методом матричной изоляции, проводили без стадии предварительного восстановления, поскольку активная фаза формируется в ходе синтеза композита. Изменение степени кристалличности целлюлозы значительно влияет на каталитические свойства композита в реакции превращения синтез-газа.

Показано, что природа оксидного носителя значительно влияет не только на основные параметры процесса, но и на распределение спиртов $C1-C6$ в жидком продукте синтеза.

Установлено влияние условий проведения процесса (температура синтеза, скорость подачи сырья и давление) на основные показатели синтеза спиртов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Абсорбция газовых выбросов опытной установки производства хлоропренового каучука

Шапалова О.В., Дюбанов М.В., Роцин А.В., Трегер Ю.А.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

В рамках выполнения работы по воссозданию утраченной технологии производства хлоропренового каучука, разработанные технологические решения по производству каучуков должны отвечать современным требованиям экологической и экономической эффективности и обеспечивать возможность наработки опытно-промышленных партий хлоропреновых каучуков для обеспечения потребностей предприятий оборонно-промышленного комплекса, а также и легкой промышленности.

При организации опытного малотоннажного производства хлоропреновых каучуков на производственной площадке реализуются следующие стадии: жидкофазное хлорирование бутадиена-1,3; выделение 3,4-дихлорбутена-1; дегидрохлорирование 3,4-дихлорбутен-1 в β -хлоропрен; полимеризация β -хлоропрена с образованием латекса; выделение целевого продукта из латекса.

Газовые выбросы образуются на пяти этапах по ходу процесса: стадии дегидрохлорирования; из реактора полимеризации; из емкости щелочного дозревания; из сепаратора; сушильных шкафов. Часть выбросов направляются напрямую на колонну рассеивания. Остальные направляются для абсорбции. Абсорбер работает в двух режимах (рис. 1).

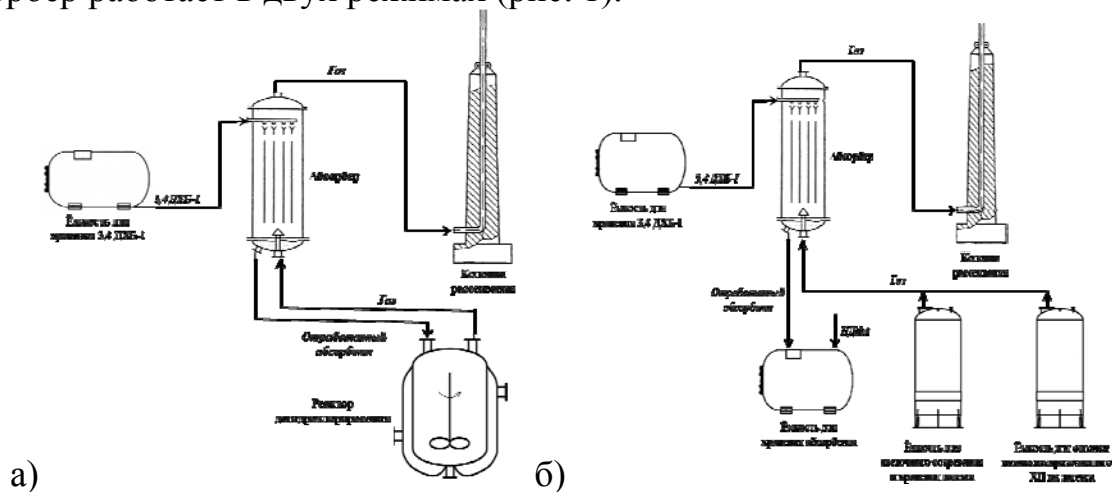


Рисунок 1 а) Схема утилизации газообразных выбросов стадии дегидрохлорирования; б) Схема утилизации газообразных выбросов стадий щелочного созревания латекса и отгонки мономера из латекса.

Разработанная схема обезвреживания газообразных выбросов на производстве хлоропреновых каучуков, основанная на абсорбционном способе очистки, позволяет значительно снизить выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух и тем самым минимизировать негативное воздействие на окружающую среду.

Синтез детонационных углеродных наноструктур для совершенствования перспективных композиционных материалов

Шаповалова О.В., Шиянова К.А., Роцин А.В.

ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Наноккомпозиты – новый перспективный тип материалов с набором уникальных свойств. Отличаясь от обычных композиционных материалов размерами частиц упрочняющей фазы, наноккомпозиты позволяют реализовать высокий уровень, как специальных (электропроводность, магнитная проницаемость), так и механических свойств (прочность, вибро- и термоустойчивость и др.) [1].

Производство и применение углеродных наноструктур и материалов на их основе становится отдельной отраслью промышленности, а исследования и разработки по созданию таких материалов – особым разделом науки о материалах. Одним из наиболее перспективных наполнителей для производства наноккомпозитов являются углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ в 50-100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность. Модуль Юнга у УНТ вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Под действием механических напряжений, превышающих критические, УНТ не разрушаются, а перестраиваются. УНТ термоустойчивы, не боятся вакуума и химически стойкие ко многим реагентам.

Углеродные наноструктуры (в том числе и УНТ) стали промышленным товаром, основой и компонентом большого числа новых материалов. Как правило, углеродные нанотрубки получают термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Ученые постоянно продолжают искать новые «нетрадиционные» источники углерода для получения нанотрубок.

Существующие методы получения УНТ в макроскопических количествах осложнено высокой стоимостью и низкой производительностью. Существенное повышение производительности синтеза УНТ может быть достигнуто благодаря переходу к синтезу в объеме [2].

В настоящей работе представлены поисковые исследования перспективных технологий получения различных видов углеродных наноструктур детонационным синтезом, их селективного выделения из полученной смеси продуктов и возможность дальнейшего применения в производстве наноккомпозитов.

Список литературы:

1. Огнев А.Ю., Теплых А.М., Батаев В.А., Окотруб А.В., Кудашов А.Г. Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2009. № 4 (37). С. 115-122.
2. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Краснодар. КубГУ. 2008. 55 С.

Триплетные состояния фурудигидрохинолинов в процессах фотохимиотерапии

*Шахматов В.В.¹, Егоров А.Е.¹, Кузьмин В.А.¹, Волнухин В.А.^{1,2}, Климович О.Н.¹,
Костюков А.А.¹, Некипелова Т.Д.¹, Ходот Е.Н.^{1,3}, Шевелев А.Б.^{1,4},
Шибеева А.В.¹, Штиль А.А.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. МНПЦДК, Москва
3. ИОХ РАН, Москва
4. ИОГЕН, Москва

В современной медицине широкое распространение получили методы фотохимиотерапии (ФХТ) и фотодинамической терапии (ФДТ), основанные на сочетанном воздействии фотосенсибилизирующих препаратов и излучения оптического спектра. Важную роль в механизме фотобиологической активности фурудигидрохинолинов (ФДГХ) играет триплетное состояние, поскольку через триплетное состояние реализуется возможность протекания фотохимической реакции фотоциклоприсоединения к пиримидиновому основанию (тимину) в молекуле ДНК, реакции образования радикальных форм (аминильный радикал) и активных форм кислорода. Синтезированы новые производные ФДГХ с боковыми заместителями в 5 положении бензольного кольца и исследованы их фотофизические и фотохимические свойства. С использованием метода импульсного фотолиза и триплет-триплетного переноса энергии на бискарбоцианиновый краситель доказано образование триплетов ФДГХ и получены спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний. Процессы с участием триплетного состояния ФДГХ являются важными для ПУВА-терапии и других процессов фотохимиотерапии. Образующиеся при фотохимических реакциях частицы обуславливают фототоксичность ФДГХ в процессах разрушения раковых клеток и лежат в основе механизма ПУВА-терапии.

Спектроскопические измерения проведены на базе ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН.

Pd, Pt, Co-модифицированные цеолиты в катализе окисления CO и CH₄

Шилина М.И.¹, Ростовщикова Т.Н.¹, Кротова И.Н.¹, Гуревич С.А.², Кожевин В.М.², Явсин Д.А.², Удалова О.В.³

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
3. Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Применение Co-содержащих катализаторов в низкотемпературном окислении CO и CH₄ ограничено их недостаточно высокой стабильностью. Однако проблему можно решить, используя в качестве носителей цеолиты [1]. С целью дальнейшего улучшения каталитических свойств таких материалов в работе осуществлено промотирование Co-модифицированного ZSM-5 небольшими добавками благородных металлов. Pd и Pt вводили на поверхность HZSM-5 и Co-ZSM-5 лазерным электродиспергированием (ЛЭД) [2]. Co-ZSM-5 с содержанием Co/Al=0,7 получали методом пропитки (П) по влагеомкости. Также методом пропитки вводили Co в образцы Pd-ZSM-5, полученные ЛЭД и ионным обменом (ИО). Содержание Pd или Pt составляло 0.1 и 0.01% в образцах ИО и ЛЭД. Окисление CO и CH₄ проводили в проточном реакторе при температурах 50-500°C, используя смеси в He составов 1%CO, 1%O₂ и 0,4%CH₄, 24%O₂.

По данным ПЭМ (ЭДА), РФЭС и ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода Co в образцах находится преимущественно в виде катионов и оксо-комплексов Co⁺² и Co⁺³, стабилизированных в каналах цеолита. Pd и Pt равномерно распределены по всей структуре цеолита (ИО) или сосредоточены на внешней поверхности (ЛЭД) в виде высокодисперсных частиц, включающих два состояния Me⁰ и Me⁺². Активность катализаторов отражают приведенные ниже температуры 50% конверсии реагентов:

катализатор		Pt	PtCo	Pd		PdCo		Co
реагент	метод	ЛЭД		ЛЕД	ИО	ЛЭД	ИО	П
CO	T ₅₀ , °C	240	110	170	205	150	90	155
CH ₄	T ₅₀ , °C	>500	333	338	380	306	330	363

Видно, что Pd катализаторы ЛЭД по активности превосходят Pt-аналоги и образцы, синтезированные химически. Однако синергетический эффект в биметаллических катализаторах ИО проявляется сильнее. Это связано с разным характером распределения активных компонентов в структуре цеолита.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

[1] Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. Mater. Chem. Phys. 223 (2019) 287.

[2] Golubina E.V., Rostovshchikova T. N., Lokteva E. S., et al. Pure and Appl. Chem. 90 (2018) 1685.

Влияние способов модифицирования Со-Се-цеолитов на их строение и каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода

Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Иванин И.А.¹, Ростовщикова Т.Н.¹

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,

2. ИХФ имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Повышение эффективности катализаторов окисления СО является одной из центральных задач гетерогенного катализа. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в первую очередь, кобальта, по своей эффективности в окислении лишь немного уступают благородным металлам. Особый интерес представляют модифицированные солями переходных металлов цеолиты, в которых возможна стабилизация ионов металлов в нетипичных для них степенях окисления и образование катионных оксокомплексов [1].

Задачей работы являлось: получение высокоэффективных биметаллических катализаторов окисления монооксида углерода на основе Со-Се цеолитов ZSM-5 и BEA. Модифицирование водородных форм цеолитов проводили 2-мя способами - методами последовательной пропитки по влагеомкости и пропитки из совместного раствора солей различных металлов. Содержание кобальта и церия в биметаллических системах составляло 0,5-9 % масс. и 0,5-5,5% масс. соответственно. Активные центры катализаторов изучали методами ИК фурье спектроскопии диффузного отражения (ДО) адсорбированного монооксида углерода, электронной спектроскопии ДО, РФЭС. Каталитическую активность тестировали в реакции окисления монооксида углерода в проточном режиме в смеси 1%СО+1%О₂+98%Не при температурах 50-250°C.

В биметаллических Со-Се-цеолитах наблюдается синергизм действия двух металлов, порядок введения и соотношение которых в образцах оказывают существенное влияние на каталитическую активность систем. Согласно спектральным данным, СЭМ, РФА введение кобальта на предварительно модифицированную церием поверхность цеолитов способствует более эффективному взаимодействию катионов и оксокомплексов металлов разной природы и формированию активных каталитических центров.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

[1] Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. Mater. Chem. Phys. 223 (2019) 287.

Новый *P,P*-бидентатный лиганд с (*S,S*)-2,2'-(пропан-2,2-диил) дипирролидиновым фрагментом

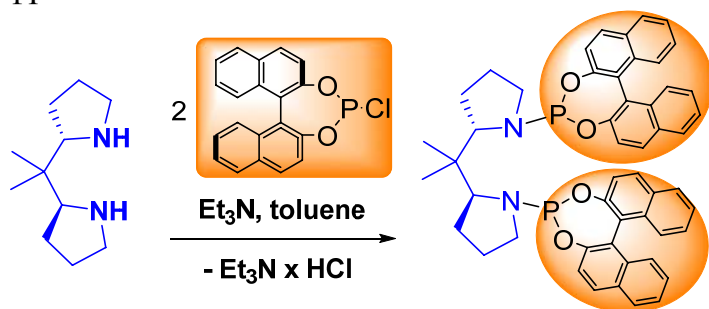
Ширяев А.А.¹, Федорова Н.С.¹, Гарилов К.Н.², Фирсин И.Д.², Kirsch S.F.³

1. ТюмГУ, Тюмень

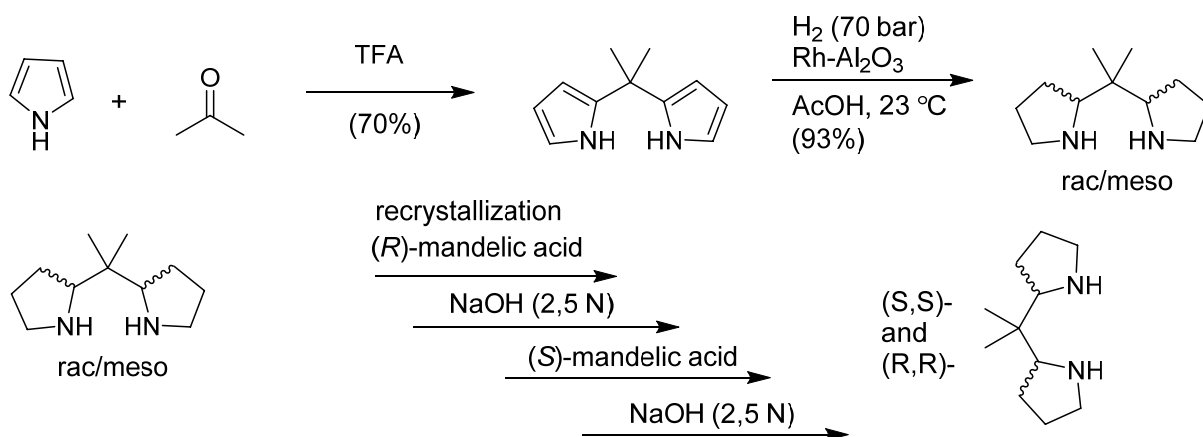
2. РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

3. Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal

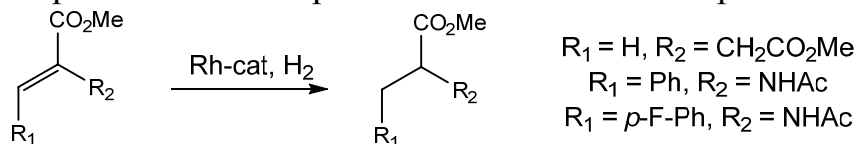
Путем одностадийного фосфорилирования (*R*)-BINOL был получен *P,P*-бидентатный лиганд с (*S,S*)-2,2'-(пропан-2,2-диил) дипирролидиновым фрагментом.



Исходный 2,2'-(пропан-2,2-диил) дипирролидин получается из доступных пиррола и ацетона со стадией кристаллизации соли с (*R*)-миндальной кислотой, для получения нужного (*S,S*)-энантиомера [1]:



Полностью охарактеризованный лиганд был протестирован в Rh-катализируемом гидрировании прохиральных сложных эфиров, где достигнуто до 95% энантиомерного избытка при количественной конверсии:



Работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта DAAD и Министерства образования и науки РФ «Михаил Ломоносов».

Литература:

[1] A.F. Kotthaus, F. Ballaschk, V. Stakaj, F. Mohr, S.F. Kirsch, *Synthesis* 2017, 49, 3107–3111.

Взаимодействие комплекса NCP с графеном

Шугалей И.В., Шустрова О.П., Возняковский А.П., Илюшин М.А.
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

Модификация поверхности кристаллов энергетических материалов (ЭМ) – эффективный путь целенаправленного изменения их целевых свойств. Особый интерес представляет модификация поверхности ЭМ наноуглеродными добавками, что должно изменить их восприимчивость к внешнему импульсу. В качестве ЭМ для последующей модификации был изучен перхлорат (5-нитротетразолато–N²) пентаамминкобальта (III) (комплекс NCP), нашедший применение в качестве основного заряда в преобразователе взрывного процесса, используемого для перфорации глубоких нефтяных и газовых скважин. При модификации комплекса NCP углеродными нанодобавками следовало ожидать химического взаимодействия между наноуглеродом и целевым комплексным соединением, так как известно, что наночастицы аллотропных форм углерода могут влиять на порог восприимчивости энергетических материалов к внешним воздействиям. Нами изучено взаимодействие комплекса NCP с пластинами многослойного графена (GnP), полученного карбонизацией крахмала методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Смесь NCP с пластинами GnP обрабатывали в ультразвуковой ванне “Сапфир” мощностью 50 Вт в среде толуола в течение 60 минут с последующим удалением растворителя. Поверхностные взаимодействия изучали методом ИК-спектроскопии при помощи Фурье-спектрометра фирмы Перкин-Элмер Модель 1720 X. Тестировали индивидуальный NCP и смесь 80% NCP/20% GnP. Из сравнительного анализа ИК-спектров комплекса NCP и смеси следует, что в смеси в области 1300 – 1600 см⁻¹ произошли значительные изменения: вместо полосы 1350 см⁻¹, отнесенной к деформационным колебаниям NH₃ группы, появились две новые полосы 1398 см⁻¹ и 1384 см⁻¹. Кроме того, полоса поглощения в области 1320 см⁻¹, отнесенная к колебаниям нитрогруппы -NO₂ и тетразольного кольца Tz приобрела дублетный характер. Такие изменения в ИК спектре свидетельствуют о взаимодействии GnP и комплекса NCP, причем во взаимодействии участвуют как аммиаки, так и нитротетразолатный лиганд. Было показано, что добавка графена GnP повышает восприимчивость комплекса NCP к действию сильноточного пучка электронов и усиливает его бризантное воздействие на преграду, что, очевидно, является следствием обнаруженного химического взаимодействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 16-29-01056 - офи_м, 17-03-00566 и 18-29-24129мк.

Термофорез в плазме с пылевыми структурами

Шумова В.В.^{1,2}, Матайбаева Е.К.³, Поляков Д.Н.¹, Василяк Л.М.¹

1. ОИВТ РАН, г. Москва

2. ИХФ РАН, г. Москва

3. МФТИ, г. Долгопрудный

Пылевая плазма является уникальной модельной системой для исследования явлений в области физики плазмы, элементарных процессов и процессов переноса в газе. В работе исследована связь силы термофореза, действующей на заряженные микрочастицы в плазме, с их размером, концентрацией и параметрами разряда.

Экспериментально получена линия перехода от сплошных к полым пылевым структурам в координатах давление – ток разряда для сферических частиц диаметром $d=2,55$ и $4,14$ мкм в положительном столбе разряда постоянного тока в неоне при давлении $0,25\text{--}1,4$ Торр и токе разряда $0,1\text{--}4,5$ мА. Увеличение тока приводило к образованию полости (войда) в сплошных пылевых структурах, с увеличением давления неона и размера микрочастиц образование войда происходило при меньшем токе.

Моделирование проведено на основе диффузионно-дрейфовой модели однородного положительного столба тлеющего разряда в неоне с пылевыми частицами [1, 2]. При образовании войда в пылевой структуре вблизи оси разряда сила, действующая на пылевую частицу в радиальном направлении и равная сумме сил электрического поля, ионного увлечения и термофореза, принимает отрицательное значение. Сила термофореза F_{th} рассчитана в приближении сплошной среды для теплового потока на стенку и свободномолекулярного – на микрочастицу. Показано, что наблюдаемые зависимости связаны с изменением тепловыделения в разряде и зависимостью F_{th} от соотношения $Kn=l/d$, где l – длина свободного пробега атомов неона. F_{th} уменьшается с увеличением размера пылевых частиц, давления, либо концентрации пылевых частиц. Обнаружен эффект взаимного затенения пылевых частиц, приводящий к снижению силы термофореза при уплотнении пылевой структуры.

Область приложения результатов – совершенствование способов управления плазменно-пылевыми структурами в реакторах в ходе технологических процессов с использованием микрочастиц.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 13 «Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии».

[1] Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M. Influence of dust void on neon DC discharge // Plasma Sources Sci. Technol. – 2017. – Vol. 26, No. 3. – 035011.

[2] Shumova V.V., Polyakov D.N., Vasilyak L.M. Boundary of the transition to hollow dust structures in a DC discharge in neon with microparticles // Plasma Phys. Rep. – 2019. – Vol. 45, No. 3. – P. 285 – 288.

Структурные особенности Cu-, Pd- и Cu-Pd- катализаторов

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Цодиков М.В.²,
Чистяков А.В.², Жарова П.А.²

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

С помощью ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) были получены наноккомпозиты Pd/Al₂O₃ (ИО), Cu/Al₂O₃ (ПР), Cu/Pd/Al₂O₃ (ПР/ИО) с содержанием металлов 0,1-0,3 масс. % и мольным отношением Cu/Pd=1:1. Структура нанесенных фаз в композитах после обработки в водороде при 423 К изучена методами ПЭМ, ЭДА, FFT, РФА.

Средние размеры частиц по данным ПЭМ равны 4 и 8 нм для Cu- и Pd-катализаторов, соответственно. Особенностью биметаллического катализатора является состав нанесенных частиц. ПЭМ-ЭДА анализ, показал, что около 5% частиц в биметаллическом катализаторе относятся к индивидуальным частицам Pd и Cu. Оставшиеся 95% представляют собой биметаллические частицы палладия и меди. Средний размер частиц - 6 нм.

С помощью симуляции электронной дифракции FFT была исследована кристаллическая структура частиц в катализаторах. Был определен тип решетки на поверхности для всех частиц это – ГЦК, параметры решетки и постоянную решетки. Часть частиц имеет постоянную решетки 3,59 близкую к меди, часть частиц имеет постоянную решетки 3,89, что близко к палладию, а оставшееся большинство частиц отличаются значениями от индивидуальных частиц и находятся между этих значений и равно 3,74. Это указывает на образование сплава.

Количественный состав частицы Cu/Pd сплава определяли двумя независимыми методами. По правилу Вегарда было рассчитано отношение палладия к меди на поверхности, и оно составило 51 и 49%. Рассчитанные значения хорошо согласуются с отношением палладия к меди, полученного из спектра ЭДА той же частицы.

Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 18-73-10216).

Численное моделирование переноса электрона с учетом оптической накачки в донорно-акцепторных комплексах

Юданов В.В., Феськов С.В.

ВолГУ, Волгоград

Одним из недостатков существующего подхода к моделированию сверхбыстрых фотохимических процессов в электрон-донорно-акцепторных комплексах (ЭДАК) в рамках стохастической модели Зусмана/Йортнера-Биксона [1,2] является приближение «мгновенного» формирования неравновесного франк-кондоновского состояния комплекса в ходе фотовозбуждения. Данное приближение не может считаться оправданным для сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций на временах, сравнимых со временем релаксации реагентов и среды. Неравновесная рекомбинация зарядов в возбужденных ЭДАК представляет собой пример такой сверхбыстрой реакции.

Целью данного исследования является разработка подходов к численному моделированию фотохимических процессов в комплексах с переносом заряда, учитывающих динамику заселения возбужденного состояния при взаимодействии с лазерным импульсом. Предлагаемый подход основан на гамильтоновом описании процесса оптической накачки ЭДАК в резонансном двухуровневом приближении. В работе сформулированы численные алгоритмы для моделирования когерентных электронных переходов в рамках метода броуновских траекторий. Предложенные вычислительные схемы реализованы в составе существующего программного пакета QM2L. Проведено тестирование разработанного кода, результаты тестов демонстрируют достаточно высокую точность и эффективность метода. Численно исследовано влияние спектральных характеристик импульса накачки на динамику и квантовый выход сверхбыстрого разделения зарядов в известных электрон-донорно-акцепторных комплексах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Волгоградской области (проект № 19-47-340020 p_a).

1. Zusman L.D. // Chem. Phys., 1980, V. 49, P. 295–304.
2. Jortner J., Bixon M. // J. Chem. Phys., 1988, V. 88, P. 167–170.
3. Феськов С.В. // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1, Мат. Физ., 2016, № 3(34), С. 84–91.
4. Feskov S.V., Mikhailova V.A., Ivanov A.I. // J. Photochem. Photobiol. C, 2016, V. 29, P. 48–72.

Разработка катализаторов для процесса получения пропилена и изобутена из этанола

Юзмухаметова Р.Ф.¹, Чистяков А.В.¹, Гехман А.Е.², Цодиков М.В.¹

¹ ИНХС РАН, Москва

² ИОНХ, Москва

Этанол является одним из самых крупнотоннажных продуктов, производимых из биомассы. Его годовое производство в мире достигло 120 млрд. литров в 2018 году и имеет устойчивую тенденцию к увеличению. В настоящее время интенсивно разрабатываются методы каталитической переработки этанола в различные ценные химические соединения. Одним из перспективных направлений использования этанола является его переработка в изобутен. Изобутен является источником полиизобутилена, используемого для получения топливно-смазочных добавок. В результате реакции димеризации образуется изооктан - эталонное соединение при определении октанового числа. Изобутилен широко применяется в процессе изготовления резины, используемой для производства шин и труб для автомобильной промышленности. Присоединение формальдегида к изобутилену с последующей дегидратацией является одним из промышленных методов синтеза изопрена, использующегося в производстве синтетических каучуков. Все это обуславливает существенный рыночный спрос на изобутен. В настоящее время изобутен получают двумя способами: дегидратацией изобутанола и дегидрированием изобутана. Но у данных способов есть недостатки, такие как высокая стоимость процесса и интенсивное коксообразование.

В настоящей работе разработаны катализатор $\text{ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (8,5 мас.% Zn, 68,5 мас.% Zr, 23 мас.% Al_2O_3) для процесса получения пропилена и изобутена из этанола. Проведен поиск оптимальных условий проведения процесса, изучено влияние количества воды в исходном этаноле на селективность реакции и стабильность катализатора. Проведены каталитические тесты с использованием нанесенных катализаторов на основе различных носителей. На основе данных ряда структурных анализов определены вероятные активные центры катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН.