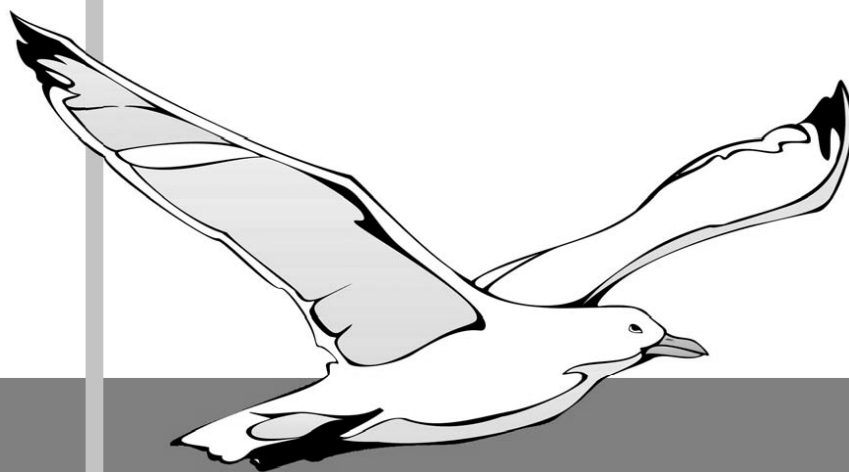


ТУАПСЕ 2020

Современная химическая физика

XXXII Симпозиум



сборник
тезисов

ISBN

Современная химическая физика
XXXII Симпозиум

Сборник тезисов

ISBN

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXII СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

К нашему глубокому сожалению, сохраняющиеся ограничения на массовые мероприятия, связанные со сложившейся эпидемиологической обстановкой, не позволяют провести XXXII Симпозиум «Современная химическая физика» в очном формате. Тем не менее, мы приняли решение издать сборник тезисов докладов Симпозиума. Как и в предыдущем году, сборнику присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

Нам будет не хватать нашей встречи как с постоянными участниками Симпозиума, без которых не обходилось ни одно мероприятие, так и с новыми людьми, вливающимися каждый год в наш коллектив. Недеемся, что в следующем году мы сможем провести наш Симпозиум в привычном формате.

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

Желаем вам творческих и профессиональных успехов в следующем году!

Оргкомитет

ОРГАНИЗАТОРЫ:

Президиум Российской академии наук

Отделение химии и наук о материалах РАН

*Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики Российской академии

наук

Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова

ОРГКОМИТЕТ

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

Члены программного комитета

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
акад. Анаников В.П.
акад. Берлин А.А.
акад. Бухтияров В.И.
чл.-корр. Гехман А.Е.
чл.-корр. НАН Беларуси Кулак А.И.
акад. Музафаров А.М.
акад. Пармон В.Н.

Члены организационного комитета

проф. Игнатов С.К.
проф. Корчак В.Н.
д.ф.-м.н. Медведев С.П.
проф. Мельников М.Я.
проф. Надточенко В.А.
проф. Немухин А.В.
проф. Петрановский В.П.
проф. Плахутин Б.Н.
проф. Товбин Ю.К.
проф. Трахтенберг Л.И.
проф. Флид В.Р.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шушин А.И.

Рабочая группа

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

Лекции

Матричная конверсия углеводородов: принципы, кинетика, технология, перспективы.

*Арутюнов В.С.^{1,2}, Шмелев В.М.¹, Никитин А.В.^{1,2}, Стрекова Л.Н.¹,
Савченко В.И.², Седов И.В.², Озерский А.В.^{1,2}, Зимин Я.С.^{1,2}*

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

Представлены базовые принципы новой технологии некаталитической окислительной конверсии углеводородных газов в синтез-газ, основанной на сверхадиабатическом горении богатых углеводород-воздушных или углеводород-кислородных смесей вблизи поверхности проницаемой матрицы, кинетика и перспективы технологической реализации процесса.

В данной принципиально новой технологии тепло горячих продуктов окислительной конверсии (синтез-газа) рекуперируется в свежий поток реагентов непосредственно в процессе риформинга. Это позволяет проводить парциальное окисление углеводородов в режиме сверхадиабатического горения, что расширяет верхний концентрационный предел устойчивого горения, значительно повышая выход синтез-газа.

Рекуперация тепла горячих продуктов происходит за счет интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени, стабилизированного горячей поверхностью проницаемой для газов матрицы, с ее поверхностью. В результате температура выходящих продуктов снижается примерно до 1500–1600 К, а температура поверхности и, соответственно, поступающей от нее во фронт пламени свежей смеси повышается до 1200–1300 К.

Процесс реализован на нескольких демонстрационных установках производительностью до 10 м³/ч по входящему газу. Продемонстрирована устойчивая конверсия природного и сжиженного газа, модельного биогаза при конверсии воздухом, обогащенным воздухом и кислородом с получением практически максимального выхода синтез-газа.

Проведен кинетический и термодинамический анализ процессов в пост-пламенной зоне риформера. Установлена большая роль в формировании конечного состава продуктов протекающих в этой зоне газофазных процессов пиролиза, паровой и углекислотной конверсии. Рассмотрена возможность оптимизации состава продуктов.

Принципиальными преимуществами матричной конверсии по сравнению с известными процессами являются очень высокая объемная производительность, автотермический характер процесса, возможность перерабатывать газы практически любого состава и происхождения, включая попутный газ и биогаз. Матричная технология открывает реальные перспективы распределенного малотоннажного производства синтез-газа и водорода для энергетики, автотранспорта и газохимии.

Ядерный спиновый катализ в биохимической физике

Кольтовер В.К.

ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область

Магнитно-изотопные эффекты (МИЭ) в физике и химии общеизвестны [1]. Недавно были открыты МИЭ в экспериментах с живыми клетками, обогащёнными магнитным изотопом магния, ^{25}Mg [2]. Обнаружен МИЭ в экспериментах с миозином - биомолекулярным мотором, использующим энергию АТФ для выполнения механической работы. Скорость гидролиза АТФ миозином с магнитным изотопом, ^{25}Mg , в 2.0-2.5 раза выше, чем с немагнитными изотопами магния, ^{24}Mg или ^{26}Mg . Обнаружен МИЭ цинка. Ион Zn^{2+} в качестве кофактора миозина менее эффективен, чем Mg^{2+} . Однако скорость гидролиза АТФ с магнитным изотопом, ^{67}Zn , на 40-50 % выше, чем с немагнитными изотопами, ^{64}Zn или ^{68}Zn . Каталитические эффекты ^{25}Mg выявлены в экспериментах с H^+ -АТФазой из митохондрий дрожжей и АТФазой плазматической мембраны миометрия [3].

МИЭ однозначно свидетельствует, что в изучаемом процессе имеется «узкое место» - лимитирующая стадия, зависящая от электронного спинового состояния (S), и что ядерный спин магнитного изотопа ускоряет эту стадию [1]. Можно предположить образование в активном центре фермента ион-радикальной пары. Создавая спиновый запрет, магнитный изотоп препятствует нежелательной обратной реакции синтеза АТФ и, тем самым, способствует завершению реакции гидролиза АТФ и связанного с ней хемомеханического цикла. Гипотеза о ключевой роли виртуальной ион-радикальной пары в синтезе АТФ при окислительном фосфорилировании была сформулирована около 50 лет тому назад [4]. Альтернативно, можно предположить [5], что энергия, выделяемая при гидролизе АТФ (~ 0.54 эВ), недостаточна для электронно-конформационного перехода макромолекулы в синглетное возбужденное состояние. Этой энергии достаточно для перехода в более низкое триплетное состояние ($S = 1$), но такой переход из основного состояния ($S = 0$) запрещен законом сохранения спина. Ядерный спин магнитного изотопа, устраняя спиновый запрет, ускоряет ферментативную реакцию. Детальные механизмы ядерного спинового биокатализа – задачи дальнейших исследований.

1. Бучаченко А.Л. Успехи физ. наук, 2019, 189, 47-54.
2. Avdeeva L.V., Evstyuhina T.A., Koltover V.K., Korolev V.G., Kutlakhmedov Y.A. Nucl. Phys. At. Energy, 2019, 20, 271-277.
3. Кольтовер В.К., Лабынцева Р.Д., Карандашев В.К. Биофизика, 2020, 65, 493-503.
4. Блюменфельд Л.А., Кольтовер В.К. Мол. биол., 1972, 6, 161-166.
5. Koltover V.K. J. Mol. Liquids, 2017, 235, 44-48.

Резонансный захват электронов и биологическая активность ксенобиотиков

*Пшеничнюк С.А.¹, Modelli A.^{2,3}, Асфандиаров Н.Л.¹, Рахмеев Р.Г.¹,
Таяпов М.М.¹, Нафикова Е.П.¹, Комолов А.С.⁴, Елькин Ю.Н.⁵*

1. ИФМК УФИЦ РАН, Уфа
2. Università di Bologna, Bologna
3. Centro Interdipartimentale di Ricerca in Scienze Ambientali, Ravenna
4. СПбГУ, Санкт-Петербург
5. ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток

На основе исследований диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) молекулами различных ксенобиотиков (лекарственные препараты, полифенольные антиоксиданты, органические загрязнители окружающей среды) сделаны выводы о возможной связи между электрон-акцепторными свойствами указанных соединений и их биологической активностью. Образование и распад отрицательных ионов (ОИ) исследованы методами спектроскопии проходящих электронов и спектроскопии ДЗЭ. Результаты экспериментов интерпретированы на основе расчетов методами теории функционала плотности и обсуждаются в связи с известными эффектами исследованных соединений в клетках живых организмов.

Основные идеи данной работы сформулированы в 60-х годах XX века в работах А. Сент-Дьёрдьи [1,2] и Д. Лавлока [3]. Происхождение квазисвободных электронов, захват которых молекулами ксенобиотиков возможен в клеточной среде, связывается с цепью переноса электронов в митохондриях и ферментами системы цитохрома P450. Предполагается, что образование ОИ в клетке происходит по резонансным механизмам аналогично экспериментальным наблюдениям в газовой фазе. Согласно результатам электрохимических исследований [4,5], диссоциация таких ОИ в конденсированной среде происходит, несмотря на возможность диссипации их избыточной энергии окружению. Сделаны предварительные заключения о корреляции электрон-акцепторных свойств с биологической активностью ксенобиотиков [6].

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00179.

- [1]. Szent-Györgyi, A. Bioenergetics, Academic Press, 1957.
- [2]. Szent-Györgyi, A. Bioelectronics. A Study in Cellular Regulations, Defense, and Cancer, Academic Press, 1968.
- [3]. Lovelock, J.E. Nature. 189 (1961) 729.
- [4]. Rotko, G., Romańczyk, P.P., Andryianau, G., Kurek, S.S. Electrochem. Commun. 43 (2014) 117.
- [5]. Brett, A.M.O., Ghica, M.E. Electroanalysis, 15 (2003) 1745.
- [6]. Pshenichnyuk, S.A., Modelli, A., Komolov, A.S. Int. Rev. Phys. Chem. 37 (2018) 125.

Особенности строения и каталитического поведения биметаллических катализаторов, полученных лазерным электродиспергированием

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

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Одностадийный и универсальный метод лазерного электродиспергирования* (ЛЭД) металлов позволяет без использования химических реагентов и растворителей получать «корочковые» биметаллические покрытия, в которых оба компонента равномерно распределены по внешней поверхности носителя в виде частиц строго фиксированного размера, состава и формы [1,2].

Для синтеза биметаллических катализаторов методом ЛЭД использованы следующие подходы:

- последовательное нанесение двух металлов на примере биметаллических NiAu/Al₂O₃ катализаторов гидродегидрохлорирования (ГДХ) и окисления СО;

- использование в качестве мишени для лазерной абляции металлического сплава в синтезе NiPd катализаторов на оксиде алюминия и Сибуните для использования в ГДХ и окислении СО;

- использование мишеней из предварительно плотно спрессованных смесей порошков Ni, Mo или W для синтеза катализаторов окисления сероуглеродов пероксидом водорода;

- сочетание метода ЛЭД с химической модификацией носителя промотирующими добавками. Так PdCo и PtCo катализаторы окисления СО и СН₄ получены как последовательным лазерным электродиспергированием двух металлов, так и комбинированным методом, включающим использование Со-модифицированного цеолита в качестве носителя для осаждения наночастиц Pd или Pt.

На выбранных примерах свойства биметаллических катализаторов ЛЭД сопоставлены с монометаллическими аналогами и химически синтезированными образцами сравнения. Рассмотрены причины их различного поведения в катализе. Важные преимущества катализаторов, синтезированных методом ЛЭД, заключаются в их стабильности и высокой эффективности при сверхнизком (до 10⁻³ вес.%) содержании металлов.

* 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., Bryzhin A.A., Golubina E.V., et al. ChemCatChem, 2020 DOI:10.1002/cctc.202000501

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

Молекулярный дизайн гетерогенных катализаторов для реакций с участием норборнадиена

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленициклобутановые фрагменты [1]. При их реализации важно сохранять напряженную норборненовую структуру. Большинство гетерогенных катализаторов не позволяют селективно осуществлять такие превращения. Целенаправленная разработка каталитических систем для реакций с участием напряженных карбоциклических соединений представляет важное фундаментальное и практическое значение.

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, валентной изомеризации НБД в quadriциклан показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществления энантиоселективных синтезов. Исследованы пути конструирования гетерогенных никелевых, кобальтовых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, предложены непротиворечивые механизмы.

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные продукты. Продемонстрирована связь между селективностью и количеством каталитических циклов от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле и способа его закрепления на поверхности.

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

1. Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. *Russ. Chem. Rev.*, 2018, vol. 87, p. 1169.

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

Титов А.В.¹, Ломачук Ю.В.¹, Мальцев Д.А.¹, Шахова В.М.^{1,2}, Мосягин Н.С.¹

¹ Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина

² Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург

Впечатляющие достижения в создании мегаустановок для экспериментального изучения электронных (суб)структур атомного масштаба, таких как рентгеновские лазеры на свободных электронах и синхротроны четвертого поколения [1], открывают новую эру в исследовании материалов и дефектов, содержащих тяжелые переходные металлы (d-элементы), лантаниды и актиниды (f-элементы) [2]. Однако теоретические возможности непосредственного изучения электронных структур на атомном уровне или, другими словами, свойств атомов-в-соединениях (АвС) [3] все еще ограничены трудностями в квантово-химическом описании таких систем. Во-первых, они включают необходимость одновременного учета релятивистских и корреляционных эффектов на самом высоком уровне. Кроме того, соединения поливалентных d, f-элементов часто имеют ярко выраженную многоконфигурационную структуру (которая даже качественно не описывается однодетерминантной волновой функцией) и высокую плотность низколежащих электронных состояний. В результате, возможности прямого *ab initio* исследования материалов, содержащих d, f-элементы, с необходимой точностью могут быть заблокированы из-за неприемлемых вычислительных затрат. Альтернативный способ исследования таких материалов состоит в том, чтобы свести его изучение к исследованию молекулярного типа некоторого его фрагмента, предполагая, что релаксация остальной части кристалла (окружение фрагмента) пренебрежимо мала. В этом случае можно рассмотреть влияние среды на фрагмент с помощью приближенного потенциала внедрения (встраивания) кластера в кристалл, чтобы улучшить качество описания свойств и процессов, локализованных на фрагменте, используя более широкие возможности его изучения молекулярными методами.

В докладе сформулированы основы концепции атомов-в-соединениях, принципы построения потенциала внедрения кластера в кристалл и его тесная связь с теорией псевдопотенциала остова. Обсуждаются перспективы развития этих подходов как для исследований материалов с точечными дефектами, содержащими актиниды [4,5], так и с периодически расположенными d, f-элементами [6]. Показано, что современные методы релятивистской квантовой химии становятся надежным инструментом анализа доступных экспериментальных данных для таких материалов на атомном уровне.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00225.

- [1] M. Chergui, Time-resolved X-ray spectroscopies of chemical systems: New perspectives. *Structural Dynamics* 3, 031001 (2016).
- [2] Y. V. Zubavichus and Y. L. Slovokhotov, *Russian Chemical Reviews* 70, 373403 (2001).
- [3] A. V. Titov, Y. V. Lomachuk, and L. V. Skripnikov, *Phys. Rev. A* 90, 052522 (2014).
- [4] D.A. Maltsev, Yu.V. Lomachuk, V.M. Shakhova et al., arXiv:1907.06947.
- [5] Yu.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020) [<http://dx.doi.org/10.1039/D0CP02277B>, arXiv:1911.00365].
- [6] V. M. Shakhova, D. A. Maltsev, Y. V. Lomachuk et al., arXiv:1911.04332.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Изучение порошков оксинитрида алюминия и плотных материалов на их основе, полученных с применением процессов СВС и печного спекания

*Акопджанян Т.Г.¹, Кондаков А.А.¹, Рупасов С.И.², Козлова А.П.²,
Бусурина М.Л.¹*

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.

Ранее были представлены результаты по регулированию микроструктуры порошков в процессе СВС синтеза. В данной работе кратко представлены результаты изучения фильтрационного горения в азоте смесей алюминия с оксидом алюминия, а так же фундаментальные процессы структурообразования оксинитрида алюминия в волне горения в атмосфере азота. Представлены результаты спекания полученных порошков оксинитрида алюминия и оптические свойства полученных материалов, равно как порошков, так и спеченной керамики. Представлены оптические свойства и измерения спектров возбуждения люминесценции синхротронным излучением. Оптическое пропускание и отражение были измерены на UV-Vis-NIR спектрометре Cary-5000 (Agilent Technologies). Используя спектр отражения порошков по формуле Кубелки-Мунка была рассчитана ширина запрещенной зоны получаемых материалов.

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

Влияние концентрации водорода на задержку самовоспламенения метан-водородных смесей

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

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Возможность использованию водорода и содержащих его смесей в качестве автотранспортного топлива и повышения за счет этого экономических и экологических характеристик двигателей внутреннего сгорания делает необходимым исследование детонационных характеристик метан-водородных смесей в условиях, соответствующих возможности самовоспламенения в цилиндре ДВС для анализа эффективности и безопасности их применения. Ранее авторами были проведены аналогичные исследования самовоспламенения метан-алкановых смесей в воздухе.

В работе представлены результаты исследования влияния концентрации водорода на задержку самовоспламенения τ стехиометрических метан-водород-воздушных смесей. Были проведены как экспериментальные исследования, так и кинетическое моделирование самовоспламенения таких смесей в диапазоне начальных температур $T_0=700-1000$ К и начальных давлений $P_0=1-15$ атм. Экспериментально задержка самовоспламенения определялась в замкнутом объеме статической установки перепускного типа (метод бомбы высокого давления), которая позволяет перекрыть указанный диапазон. Установлено, что добавление менее 50% водорода к метану слабо влияет на скорость горения и задержку самовоспламенения таких смесей, что ставит вопрос о практической целесообразности применения смесевых метан-водородных топлив.

Кинетическое моделирование самовоспламенения стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$ с различным содержанием водорода в смеси α_{H_2} (% об.) проводилось с использованием кинетического механизма NUI Galway, показавшего себя наиболее адекватным для описания этих процессов.

Показано существенное различие в температурной зависимости задержки самовоспламенения метана и водорода, связанное с принципиальными отличиями в механизмах их окисления, а также характер изменений, происходящих вблизи температуры 900 К, существенным образом влияющих на процессы их самовоспламенения. Показана возможность как промотирования, так и ингибирования самовоспламенения метана добавками водорода. Предложена интерпретация этих явлений.

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

Фемтосекундная широкополосная антистоксовая спектроскопия Na⁺ родопсинов

Айбуш А.В.¹, Гостев Ф.Е.¹, Титов А.А.¹, Богачев А.В.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. Исследование Na⁺-помпирующих протеородопсинов (NaR) важно не только для детализации натриевого цикла, но также способно привести и к существенному прогрессу в понимании механизма функционирования ретинаял-содержащих энерго-преобразующих ферментов, что является актуальным с связи с разнообразными приложениями оптогенетики. Исследование первичных фотопроцессов NaR было проведено к настоящему времени все еще лишь в нескольких работах. В данной работе NaR изучались с помощью фемтосекундной широкополосной спектроскопии (broadband CARS, BCARS). В колебательный спектр NaR вносят вклад следующие компоненты: 1) собственно хромофор; 2) спирали аминокислот вокруг хромофора; 3) Детергент DDM, обволакивающий спирали аминокислот. Важным обстоятельством тут является то, что хромофор поглощает в видимом диапазоне длин волн и это дает возможность «выделить» хромофор из множества других молекул пред-резонансным образом.

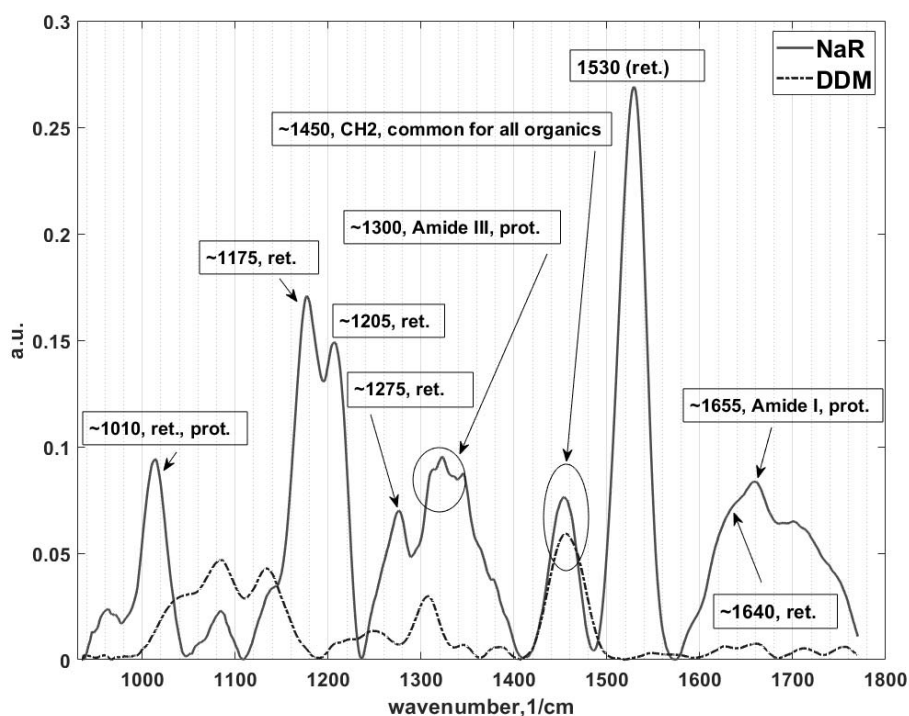


Рис. 1. BCARS спектры (преобразованные к рамановским спектрам по методу MEM) для NaR и DDM.

Сравнение с альтернативными литературным данными показывает, что большинство детектированных колебательных полос относится именно к хромофору. Прежде всего это полосы 1530, ~1175, ~1200, ~1275 1/см (рис.1). Показано, что именно в этих полосах происходят наиболее существенные изменения и при использовании время-разрешенной схемы с двойным pump импульсом при отстройках порядка единиц пикосекунд. Одновременно с этим, данные фемтосекундной pump-probe спектроскопии показывают, что на этих временах система еще сохраняет анизотропные свойства

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01243 А.

Возбужденные состояния фотосенсибилизаторов различных классов, комплексообразование с биомакромолекулами и их действие в раковых клетках

*Кузьмин В.А., Костюков А.А., Радченко А.Ш., Шибаета А.В., Егоров А.Е.,
Местергази М.А.
ИБХФ РАН, Москва*

Бискарбоцианиновые красители представляют интерес как новый класс фотосенсибилизаторов (ФС). Благодаря расщеплению синглетного возбужденного состояния в спектре поглощения появляется новая полоса, сдвинутая в красную область, что актуально при проведении фотодинамической терапии из-за высокой прозрачности биологических тканей при облучении светом красного/ближнего ИК диапазона. Были получены спектрально-кинетические характеристики возбужденных состояний ряда молекул фотосенсибилизаторов. Методами флуоресцентной спектроскопии установлены параметры связывания молекул ФС с такими биомакромолекулами как альбумин. Показаны процессы переноса электрона в системах с участием донора электронов. На модельной клеточной линии рака НТС116 показано действие исследуемых фотосенсибилизаторов. Исследована темновая и световая цитотоксичность ряда соединений. Методами конфокальной микроскопии показана внутриклеточная локализация молекул фотосенсибилизаторов. Была показана роль супероксид-анион радикала в механизмах гибели раковых 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».

Формирование защитных наноструктурированных углеродных покрытий на титане

Бельмесов А.А, Пуха В.Е.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Благодаря высокой удельной прочности, титан является широко распространенным конструкционным материалом для авиационной и космической техники. Превосходная коррозионная стойкость и биосовместимость позволяет использовать титан и его сплавы в химической промышленности, топливных элементах(ТЭ) и в медицине. Таким образом, титан часто используют в контакте с агрессивными средами.

Коррозионная стойкость и биологическая совместимость титана в первую очередь обусловлена наличием тонкого природного слоя окисла на его поверхности. Этот слой и определяет электрохимические и трибологические свойства поверхности. Пассивация поверхности в коррозионной среде топливного элемента за счет увеличения толщины окисла приводит к росту контактного сопротивления и к нестабильности работы ТЭ. В трущихся парах, работающих в среде живого организма механическая непрочность окисла приводит к появлению в суставной сумке продуктов износа, с последующими воспалительными процессами. Таким образом, для ряда приложений возникает необходимость модификации поверхности титана и замены природного оксида химически инертным и более прочным материалом. Эта проблема решается нанесением на поверхность металлических биполярных плат покрытия из различных углеродных материалов или не углеродных материалов.

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

Коррозионные испытания производили в трехэлектродной жидкостной ячейке, моделируя условия работы электродов низкотемпературного ТЭ. Образцы с углеродным покрытием демонстрируют снижение коррозионного тока, в условиях работы электродов топливного элемента, более чем в 10 раз. Полученные покрытия, в условиях трения в жидкости, демонстрируют снижение коэффициента трения в 4 раза и снижение износа более чем в 200 раз, по сравнению с титаном без покрытия.

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

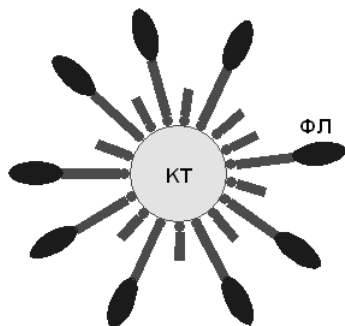
Работа выполнялась в Центре компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

Квантовые точки как платформы для самоорганизующихся мультифотохромных систем, выполняющих функции фотонных молекулярных логических вентилях

Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Обычно в гибридной органо-неорганической наночастице (ГНЧ), состоящей из коллоидной квантовой точки (КТ) и координированного на ней фотохромного лиганда (ФЛ), последний выполняет вспомогательную функцию, а основным элементом является КТ, люминесценцией которой управляют путем переключения ФЛ из одного состояния в другое при реакции фотоизомеризации (ФИ).

С другой стороны, ГНЧ представляет собой самоорганизующуюся мультифотохромную систему (МФС), в которой КТ является платформой для координации ФЛ, содержащего специальные "якорные" группы. Такая ГНЧ-



МФС, содержащая n молекул фотохрома, представляет собой "супер-фотохром", имеющий как минимум $(n+1)$ спектрально различимых изомеров, переход между которыми происходит под действием света.

При облучении больших ансамблей молекул фотохрома (растворы, полимерные пленки, кристаллы) квантовый выход ФИ (ϕ) – это статистическая величина, показывающая долю изомеризовавшихся молекул. ФИ ансамбля – это детерминированный процесс с предсказуемым конечным состоянием, т.к. под действием света в конце концов достигается фотостационарное состояние (ФС), в котором относительное содержание изомеров можно варьировать, изменяя длину волны действующего света.

На основе фотохромов разрабатываются фотонные молекулярные логические вентили (МЛВ). Фотонный МЛВ должен функционировать на уровне единичной молекулы, а на этом уровне ϕ – вероятность ФИ одного изомера в другой. Одна молекула не образует ФС. ФИ молекулы – это стохастический процесс с непредсказуемым конечным состоянием.

Использование МФС в качестве МЛВ позволяет решить проблему вероятности переключения МЛВ и перейти от стохастического к детерминированному режиму работы. Например, если для одной молекулы вероятность переключения $\phi_{1/1} = 30\%$, то для МФС при $n = 10$ вероятность переключения хотя бы одной молекулы из 10 $\phi_{1/10} = 97\%$, а вероятность несрабатывания такой МФС – 3% вместо 70% для одной молекулы.

Рассмотрены примеры функционирования ГНЧ-МФС на основе КТ CdS и диарилэтиленовых фотохромов в качестве фотонных МЛВ.

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

Термогравиметрический анализ окисленного графенового материала, полученного в разных условиях

Волкова Н.Н.¹, Юракова О.Ю.^{1,2}, Баскаков С.А.¹, Комаров Б.А.¹, Албулов А.И.³

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. ФФФХИ МГУ, г. Москва

3. ВНИТИ БП, г. Щелково

В условиях непрерывного вакуумирования проведен термогравиметрический анализ образцов окисленного графенового материала, полученного из водной суспензии оксида графена в виде: 1) порошка, полученного высушиванием суспензии на воздухе; 2) аэрогеля после лиофильной сушки [1]; 3) лиофилизированного губчатого материала.

Показано, что каждый из образцов содержит адсорбированные молекулы воды, которые удаляются в результате вакуумирования уже при комнатной температуре. Наибольшее количество воды (~ 20 мас. %) содержит свежеприготовленный лиофилизированный оксид графена (рис. 1, кривая 3). При сушке образцов в вакууме или хранении на воздухе происходит потеря определенного количества адсорбированной воды и восстановление кислородсодержащих функциональных групп, причем в наибольшей степени это относится к лиофилизированному оксиду графена (рис. 1, кривая 1).

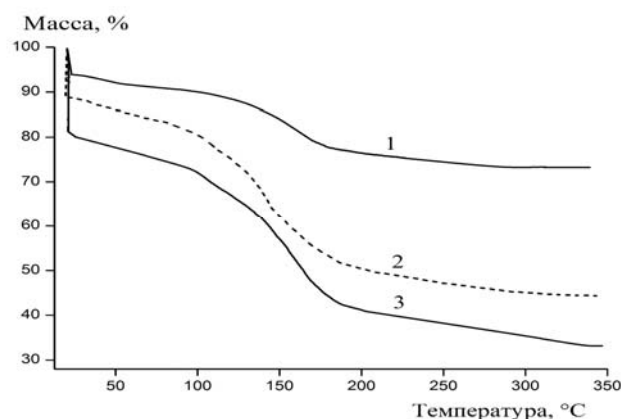


Рис. 1. ТГА лиофилизированного оксида графена после сушки в вакууме (1); аэрогеля (2) и лиофилизированного свежего оксида графена (3). Скорость нагрева 0.8 град/мин. Вакуум, $P = 1$ Па.

При ТГА оксида графена в условиях вакуума помимо газообразных образуются жидкие и твердые продукты разложения.

Работа выполнена по темам Государственного задания: 0089-2019-0005, № гос. рег. АААА-А19-119101690058-9 и 0089-2019-0017, № гос. рег. АААА-А19-119100800130-0

Литература

1. S.A. Baskakov, R.A. Manzhos, A.S. Lobacha, Y.V. Baskakova, A.V. Kulikov, V.M.Martynenko, A.G. Krivenko, Y.M.Shulga. Properties of a granulated nitrogen-doped graphene oxide aerogel. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, V.498, P. 236-243

Фосфацикланы с периферийными тиоэфирными группами в асимметрическом палладиевом катализе

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

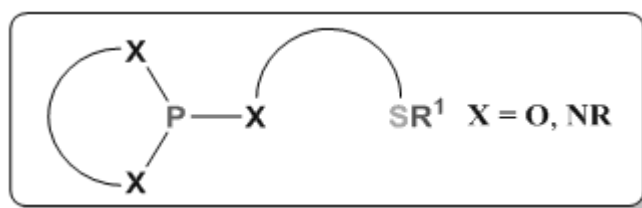
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

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

Прогресс энантиоселективного металлокомплексного катализа во многом определяется успехами в области дизайна и синтеза фосфорсодержащих индукторов хиральности. Это обусловлено возрастающей потребностью в новых эффективных лигандах, удобно получаемых из доступных энантиочистых исходных соединений; необходимостью увеличения массива экспериментальных данных, значимых для установления закономерностей переноса хиральности в металлокатализе; важностью преодоления патентных ограничений на использование ряда известных лигандных групп.

Значительный вклад вносят хиральные фосфацикланы, в первую очередь фосфитной природы. Эти соединения с тремя Р–О и (или) Р–N связями достаточно несложно и с высоким выходом получают путем одностадийного фосфорилирования распространенных энантиочистых предшественников, не требующего их предварительной модификации. Соответственно, посредством простых реакций конденсации становится возможным получение обширных лигандных серий, в том числе с привлечением приемов параллельного и твердофазного синтеза. Кроме того, соединения фосфитного типа выгодно отличаются устойчивостью к окислению, выраженной π-акцепторной способностью, хорошей растворимостью соответствующих металлокомплексов в широком спектре сред для проведения каталитических реакций и невысокой стоимостью.

Фосфацикланы с периферийными сульфидными функциями выгодно отличаются от других гетеробидентатных фосфорсодержащих соединений мягкой льюисовской основностью сульфидного донорного центра, его бóльшим *транс*-эффектом по сравнению с N- и O-донорными центрами, а также способностью обеспечивать выраженную асимметрию окружения металлического центра. Тем не менее, на сегодняшний день этот класс индукторов хиральности получил меньшее развитие, чем *P,N*- и *P,O*-лиганды. Проанализирован вклад фосфациклических *P,S*-бидентатных лигандов фосфитного типа в асимметрические Pd-катализируемые реакции аллильного замещения и циклоприсоединения.



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

Амфифильные ННС-лиганды на основе производных каликс[4]арена: синтез и изучение каталитических свойств полученных *in situ* комплексов

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

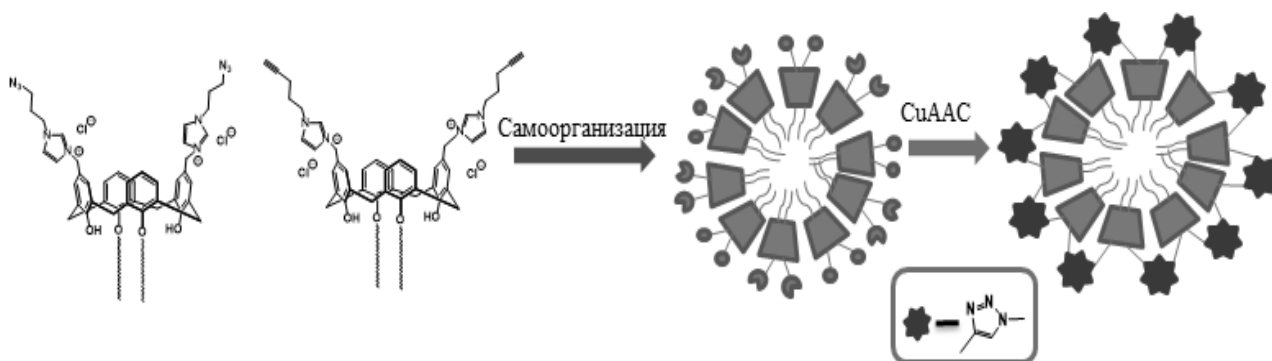
1. ФГАОУ ВО КФУ, г. Казань

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

Комплексы переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами нашли широкое применение в катализе реакций кросс-сочетания. По сравнению с фосфиновыми лигандами, лиганды на основе ННС устойчивы к высоким температурам, к окислению и обладают высокой гидролитической стабильностью.

Объединение N-гетероциклических карбеновых лигандов с платформой каликсарена, позволит существенно расширить потенциал применения полученных на их основе комплексов переходных металлов. Богатая химия макроциклов позволяет селективно модифицировать как верхний так и нижний ободы различными функциональными, например азидными/алкинильными группами, с последующим формированием полимерных триазольных частиц с контролируемой морфологией.

В ходе работы была разработана стратегия синтеза амфифильных производных каликса[4]арена с азид/алкинсодержащими имидазолиевыми производными на верхнем ободе макроцикла, так же были исследованы некоторые физико-химические свойства новых соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00095.

Активация поверхности нанесенных наночастиц золота за счет взаимодействия с водородом.

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

Золото является ярчайшим примером материала инертного в массивной форме и обладающего высокой активностью в наноразмерном виде. Экспериментально хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц была обнаружена сравнительно недавно [1,2,3]. В нашей работе [2], было показано, что экспозиция 2000 Л наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ) в H_2 приводит к появлению на поверхности наночастиц золота слоя хемосорбированного водорода, что детектируется по снижению локальной проводимости наночастиц.

Наночастицы (НЧ) золота с характерными латеральными размерами 4-6 нм были синтезированы на поверхности ВОПГ методом пропитки подложки водным раствором прекурсора $HAuCl_4$ с последующим его термическим разложением в условиях сверхвысокого вакуума.

Установлено, что хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц активирует их для взаимодействия с такими адсорбатами как O_2 , CO и N_2O , в то время как до взаимодействия с водородом НЧ золота инертны по отношению к указанным газам.

Экспозиция НЧ золота, на которых предварительно был адсорбирован водород, в O_2 приводит к диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности золота, однако признаков образования воды или ОН-групп не наблюдается. Показано, что вода образуется на поверхности НЧ золота после трехэтапной экспозиции в газообразных реагентах по схеме $H_2 - O_2 - H_2$. Экспозиция НЧ золота, в H_2 и затем в N_2O приводит к хемосорбции атомарного кислорода на поверхности образца. Эффекты, наблюдаемые в этих экспериментах, аналогичны последовательной адсорбции H_2 и O_2 на поверхности НЧ золота, однако полное заполнение атомарным кислородом поверхности НЧ наблюдается при экспозициях в N_2O примерно на порядок меньших, чем в случае O_2 . Последовательная экспозиции в H_2 и CO приводит к образованию радикалов НСО, адсорбированных на золоте. Последующая экспозиция образца в O_2 приводит к окислению НСО с образованием молекул H_2O и CO_2 которые затем десорбируются с поверхности НЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00060)

1. Maela Manzoli, Anna Chiorino, Floriana Vindigni, Flora Boccuzzi, Catalysis Today 181 (2012) 62– 67
2. А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, Российские нанотехнологии, т.8, №1-2 2013, стр. 39-45
3. I.P. Silverwood, S.M. Rogers, S.K. Callear, S.F. Parker and C.R. A. Catlow, Chem. Commun., 2016, 52, 533

Новые имидазолиевые производные тиакаликс[4]арена и ННС-комплексы d-металлов на их основе: синтез и изучение каталитической активности

Гафиятуллин Б.Х.¹, Султанова Э.Д.¹, Миронова Д.А.¹, Бурилов В.А.¹,
Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

1. КФУ, Казань
2. ИОФХ, Казань

Перспективной платформой для создания самоорганизующихся каталитических наносистем является тиакаликс[4]ареновый макроцикл и его производные. Молекулы (тия)каликсаренов могут быть легко модифицированы различными функциональными группами, что позволяет синтезировать комбинированные предорганизованные амфифильные структуры, которые в свою очередь могут формировать различные функциональные наносистемы, применяемые в мицеллярном катализе. Устойчивость комплексов к влаге и окислению кислородом воздуха имеет решающее значение при выборе металлокомплексных соединений для получения амфифильных катализаторов. Соли имидазолия являются привлекательными карбеновыми лигандами, на основе которых возможно получение стабильных ННС комплексов палладия, применяемых в качестве катализаторов.

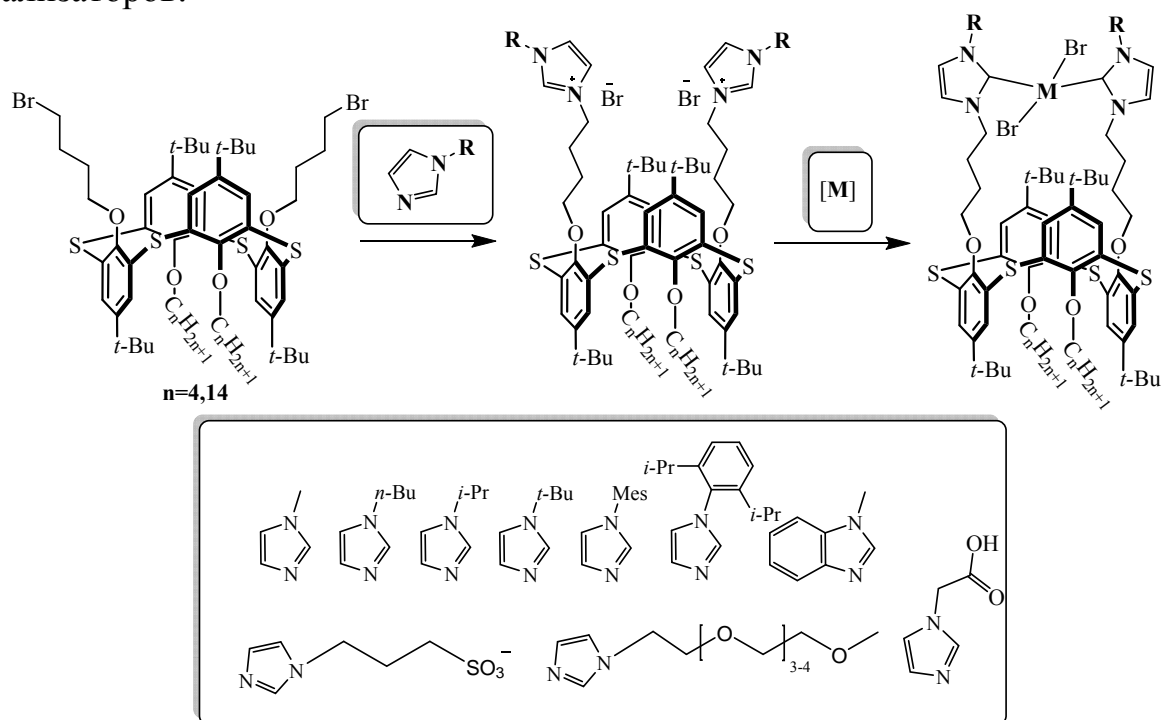


Рисунок 1. Синтез амфифильных ННС-комплексов палладия на основе тиакаликс[4]ареновой платформы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-73-10033

Фотофизика каротиноидов *in vivo* и *in vitro*

Грязнов А.А., Кленина И.Б., Махнева З.К., Москаленко А.А., Проскураков И.И.
ИФПБ РАН, Пущино

Явления синглет – триплетного деления возбуждения привлекает большое внимание исследователей, поскольку его использование, как предполагается, позволит существенно увеличить к.п.д. фотопреобразователей солнечной энергии. Нами это явление исследовано на примере деления возбуждения молекул каротиноидов (Кар) в светособирающих комплексах (ССК) пурпурных бактерий и в пленках. Исследование проводили методом ЭПР высокого временного разрешения, а также модуляции выхода флуоресценции магнитным полем. В этих двух объектах проявляются различные механизмы деления возбуждения. Показано, что в ССК в этом процессе участвуют молекулы бактериохлорофиллов, через которые осуществляется суперобменное взаимодействие, приводящее к делению возбуждения [1]. Методом модуляции выхода флуоресценции магнитным полем показано, что деление возбуждения каротиноидов в ССК имеет межмолекулярный характер [2]. В пленках близкий контакт между молекулами каротиноидов приводит к реализации механизма деления без участия посредников. При этом методом ЭПР впервые зарегистрирован спектр промежуточного состояния двутриплетного комплекса [$^3\text{Кар}^3\text{Кар}$]. С использованием глобального кинетического анализа удалось провести анализ стадий, в результате которых возникают триплетные состояния изолированных молекул каротиноидов. Как в пленках, так и в ССК спектры ЭПР $^3\text{Кар}$ имеют T_0 спиновую поляризацию, характерную для процесса синглет-триплетного деления возбуждения.

Литература

- [1] Кленина И.Б., Махнева З.К., Москаленко А.А., Гудков Н.Д., Большаков М.А., Павлова Е.А., Проскураков И.И. Биохимия, 2014, том 79, вып. 3, с. 310 – 317
- [2] Кленина И.Б., Грязнов А.А., Махнева З.К., Проскураков И.И. Доклады Академии наук, 2019, том 485, № 4, с. 511–514

Биохимические механизмы противовирусной и противобактериальной активности гетерополикислот

*Далидчик Ф.И.¹, Ковалевский С.А.¹, Балашов Е.М.¹, Лопатина О.А.²,
Гущина Е.А.², Бакланова О.В.², Исаева Е.И.², Мезенцева М.В.²
Федорова Л.С.³, Ивашкевич Н.М.⁴, Кулак А.И.⁴*

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
2. НИЦ ЭиМ им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, г. Москва
3. ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, г. Москва
3. ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск

Давно известные как эффективные катализаторы, сегодня полиоксометалаты (ПОМ), в том числе, гетерополикислоты (ГПК), активно изучаются как новые перспективные наноматериалы, область возможных применений которых простирается от нанофизики и нанохимии до нанобиологии и наномедицины. Приоритетными здесь остаются трудные задачи целевой подборки состава и строения ПОМ, в частности, ПОМ-соединений, перспективных для создания на их основе новых противовирусных и антибактериальных препаратов. Ориентирами при решении этих задач должна стать информация о механизмах биохимических процессов, идущих на различных этапах сложных взаимодействий ПОМ с биологическими микро- и нано- структурами, с клетками, вирусами или бактериями. Эти взаимодействия часто осуществляются по механизму образования и разрушения промежуточных равновесных (долгоживущих) поверхностных комплексов (ПК), природа которых определяется строением ПОМ-анионов и внешних оболочек соответствующих биологических мишеней. Для вирусов (и клеток) ПК - это наноструктуры, в состав которых входят липиды внешних вирусных (или клеточных) билипидных мембран. Точнее, липиды рафтов - участков, обогащённых холестерином и сфингомиелином. В случае грамотрицательных бактерий ПК - это наноструктуры, которые образуются после проникновения анионов ПОМ под внешнюю (липополисахаридную) оболочку. В состав этих структур входят липиды плазматических мембран бактерий, среди которых нет холестерина.

Процессами образования и разрушения ПК различного состава определяются цитотоксичности соединений ПОМ, их противовирусные активности, антибактериальные свойства и т.д. Природа многих из этих процессов стала ясна только после открытия фундаментального, для биохимии ПОМ, эффекта - значительного (до 50%) начального истощения холестерина в билипидных плёнках клеточных мембран под воздействием многозарядных анионов ГПК [1]

Холестерин (ХЛ) - жизненно важный липид, входящий в состав двойного слоя клеточных мембран (КМ), играющий роль основного регулятора её жёсткости, вязкости и проницаемости. Холестерин участвует во всех важнейших клеточных процессах. В том числе, в патологических, включая вызываемые вирусными инфекциями.

Рост проницаемости клеточных и вирусных мембран при истощении в них основного регулятора текучести и проницаемости - холестерина, способен запускать каскады многочисленных структурных превращений. Становятся возможными разнообразные вторичные биохимические процессы:

- фазовые переходы (напр., переходы из жидкокристаллического состояния в гель, которые сопровождаются образованием липидных ионных пор нанометровых размеров);
- кластеризация и рост образовавшихся пор (ведущие к разрывам мембран и к полному их разрушению);
- образование поверхностных дефектов во внешней белковой оболочке вирусов, (типа частичной или полной потери трансмембранных гликопротеидов);
- проникновение протонов из окружающей среды сквозь липидную вирусную оболочку (с последующим протонированием внутривирусных белков, их растворением и вытеканием с образованием объёмных дефектов вирусных частиц) и др.

Константы скоростей этих процессов, как это подтверждается результатами наших экспериментов по изучению цитотоксичности и противовирусной активности ГПК Кеггина $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $H_4PW_{11}VO_{40}$ в отношении вирусов A/ Aichi/1/68 (H3N2) и A/California/ 07/09 (H1N1)pdm09/ существенно зависят (в отдельных случаях, меняясь на порядки) не только от анионных зарядов и масс, но и от выбора культуры клеток и штамма вируса.

Определяющая роль начального холестерина истощения в формировании биологической активности ГПК в отношении клеточных культур и вирусов подтверждается результатами наших экспериментов по изучению бактерицидных и токсикологических свойств ГПК в отношении основных представителей грамположительных и грамотрицательных бактерий, *S.aureus* и *E.coli*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-54-00004 Бел_а) и Белорусского фонда фундаментальных исследований (договор № X18P-110).

1. Ковалевский С.А., Гулин А.А., Лопатина О.А., Васин А.А., Мезенцева М.В., Балашов Е.М., Кулемин Д.А., Кулак А.И., Далидчик Ф.И. Российские нанотехнологии 2019, том 14, № 9-10, с. 77–84, DOI:10.1134/S1995078019050082

Вариации морфологии и химический дизайн микропроводов PrDy-FeCoB

Дворецкая Е.В., Коплак О.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Одним из современных направлений медицинской спинтроники и биофизики является удержание, анализ и позиционирование магнитомеченных биологических объектов с помощью магнитных пинцетов. В качестве прототипов могут быть использованы магнитные микропровода на основе 4f и 3d элементов (PrDy-FeCoB) [1-3]. Среди преимуществ 3d-4f микропроводов - наличие прямоугольной петли гистерезиса с узким полем переключения (20 – 100 Oe) в широком диапазоне температур (150 – 300 K), контролируемый диаметр (10 – 100 μm), низкая намагниченность насыщения, вариации фазового состава и соответственно магнитной силы, необходимой для прикрепления и отрыва частицы. Контакт ферромагнитного ядра α -Fe с ферромагнитной оболочкой PrDy-FeCo-B в этих микропроводах может создавать эффекты обменного смещения, что выглядит многообещающим с точки зрения комбинирования магнито-импедансных и магниторезистивных свойств. Установлены параметры получения, при которых диаметр, цилиндричность, гладкость поверхности микропроводов, однородность по длине, образование микрокристаллической или аморфной структуры и тд. зависит от скорости охлаждения расплава.

Используя цилиндрический микропровод, путем химического дизайна была получена конусообразная форма конца микропровода (рис.1). Определена соответствующая магнитная сила $F = m\nabla V = 2000$ пН, действующая на микрочастицу из того же материала радиусом ~ 1 мкм.

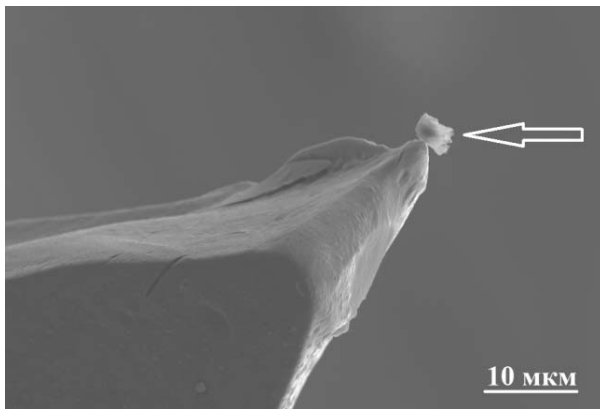


Рис. 1. Оптическое изображение микропровода α -Fe/PrDyFeCoB с конусообразным концом, полученным посредством травления смесью 2 ml H_2SO_4 и 2 ml HNO_3 , нагретой до 60 °C.

Максимальное расстояние, ограничивающее способность пинцета удерживать частицу весом 200 пН равно $r \sim 5$ мкм. Градиент магнитного поля вблизи утонченного конца микропровода близок к $\sim 0,8 \cdot 10^6$ Т/м что достаточно для воздействия на биологические процессы внутри клеток.

Работа поддержана РФФИ грант «Стабильность» 20-32-70025.

[1] О.В. Коплак и др., *ФТТ*, 62 (4), 562 (2020).

[2] R.V. Morgunov и др., *ЖММ*, 497, 166004 (2020).

[3] О.В. Коплак и др., *ФТТ*, 61, 2090 (2019).

Влияние ковалентно-связанного азота в молекулах взрывчатых веществ на выход наноалмазов.

Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.², Myllymaki V.³, Vehanen A.³, Алмазова Н.С.¹

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

² ФГБУН ИСПМ РАН, Москва, Россия

³ CarbodeonLtd. Oy, Ваанта, Финляндия

Увеличение количества областей использования детонационных наноалмазов (ДНА) приводит к необходимости получения и применения безазотных ДНА.

Нами показано, что условия синтеза и состав ВВ мало влияют на содержание азота в ДНА. Теоретически можно использовать нитроэфир, например, ТЭН (пентаэритритетранитрат) – $C(CH_2ONO_2)_4$, в котором отсутствует ковалентная связь С-Н. Однако, КБ этого мощного ВВ составляет лишь -10,1 %, т.е. очень мало «свободного» углерода, при том, что удельная мощность его очень высока – 72370 кДж/кг *мс. Добавка в ТЭН безкислородных и безазотных органических соединений до рекомендуемого КБ, возможно, позволила бы получить безазотные или малоазотные ДНА (<0,5 % мас.).



Рис. Зависимость выхода ДНА от содержания азота в индивидуальных ВВ и смесевых зарядах.

1. Впервые определена зависимость выхода ДНА от содержания ковалентно связанного с углеродом азота в молекулах ВВ и определён оптимальный диапазон от 23 до 28 % мас.
2. Рекомендовано использование нитроэфиров для получения безазотных или малоазотных (<0,5 % азота) ДНА.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112.

Прогнозирование выхода детонационных наноалмазов в зависимости от свойств взрывчатых веществ.

Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.², Веханен А.³, Мюллюмаки В.³, Дорохов А.О.⁴,
Козлов А.С.¹, Вуль А.Я.⁵, Марчуков В.А.¹, Дидейкин А.Т.⁵, Мейлахс А.П.⁵,
Алмазова Н.С.¹

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

²ФГБУН ИСПМ РАН, Москва, Россия

³CarbodeonLtd. Оу, Ваанта, Финляндия

⁴АО "Завод "Пластмасс", г. Копейск, пос. Советов, Россия

⁵ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Цель работы – прогнозная оценка выхода ДНА на основе ранее установленных закономерностей. Прогноз был осуществлен в отношении пока недооцененных, но известных ВВ, таких, как: ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол), ПК, пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол), ГНАБ (бис-(2,4,6-тринитрофенил)-диазен, гексанитроазобензол), БТФ (бензо-трис(1,2,5-оксадиазолил)оксид), бензотрифуроксан), Z-ТАКОТ (тетранитро-2,3,5,6-дibenzo-1,3a, 4,6a-тетразапентален), ТНБ (1,3,5-тринитробензол).

Зная только скорости детонации ВВ можно ориентировочно определить, как удельную мощность ВВ, так и непосредственно выход ДНА. А зная удельную мощность ВВ и давление в плоскости Чепмена-Жуге, можно также независимо определить выход ДНА.

Таблица. Выход ДНА, определённый графически, и прогнозный выход.

Назв. ВВ или состав смеси	Выход ДНА графич. по мощн.	Выход ДНА графич. по давл.	Выход ДНА графич. по скор. дет.	Прогнозный выход
ТАТБ	6,0	4,2	6,5	4,2÷6,5
ПК	5,9	5,5	5,5	5,5÷5,9
ГНАБ	5,2	6,1	4,4	4,4÷6,1
БТФ	1,5	1,5	1,5	1,5
Z-ТАКОТ	4,9	5,6	4,0	4,0÷5,6

Полученные прогнозные данные по выходу ДНА вполне можно использовать для ориентировочной оценки перспективности применения ВВ, в частности, тринитротриаминобензола, тринитрофенола, гексанитроазобензола, бензотрифуроксана, Z-ТАКОТ и тринитробензола.

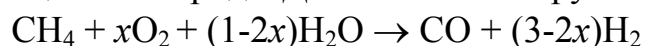
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112

Конверсия углеводородов в сингаз при парциальном окислении в режиме сверхадиабатического фильтрационного горения

Полианчик Е.В., Дорофеев С.О.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Конверсия углеводородов в сингаз посредством парциального окисления (РОХ) должна обеспечить максимальный выход CO и H₂ при минимальном тепловом эффекте брутто-реакции. Т.е., реакция должна включать эндотермический окислитель, например, воду, чтобы компенсировать тепловыделение реакции кислорода. Для метана это брутто реакция



При соотношении кислород/метан $x^* = 0.426$ брутто тепловой эффект становится нулевым. Конверсию следует проводить при высокой температуре, иначе химические равновесия в продуктах приведут к образованию метана, воды и углекислого газа. Высокотемпературные продукты уносят тепло, выделяемое в реакции. Для высокой эффективности необходимо возратить физическое тепло горячих продуктов (сингаза) и передать его исходным реагентам, т.е., проводить процесс в режиме сверхадиабатического (СА) горения. Фильтрационное горение (ФГ) в пористой среде дает возможность реализовать процесс как СА – пористая среда служит и поверхностью теплообмена, и теплоносителем. ФГ предварительно смешанных газов имеет фундаментальное ограничение: газовая смесь сама «выбирает» температуру горения, определяемую кинетикой воспламенения. Предложенный авторами процесс – ФГ без предварительного смешивания, с предварительным нагревом одного реагента от пористой среды. Это можно реализовать в реакторе с обращаемым потоком или в противоточном реакторе в потоке пористой среды. РОХ конверсия с нагревом метанопаровой смеси в пористой матрице и подачей чистого кислорода теоретически может быть проведена при $x \sim 0.48$.

Повышение эффективности даже для забалластированных газов может быть достигнуто с предварительным нагревом обоих реагентов в реакторе с движущимся слоем. Предварительный нагрев метана и частичный нагрев паровоздушной смеси за счёт тепла твердого теплоносителя обеспечивает конверсию с химическим КПД выше 90% при $x < 0.55$. Для дальнейшего улучшения РОХ конверсии необходимо достичь полного нагрева обоих реагентов. Предложена принципиальная схема реактора, которая пока не реализована конструктивно, но показывает физическую возможность осуществления 'нергоэффективного' процесса и даёт возможность предварительно оценить оптимальные условия его проведения.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3 (тема 0089-2019-0018). Работа частично поддержана РФФИ, проект 19-03-00405А, № гос. регистрации АААА-А19-119011890155-5.

Исследование реакции культур клеток солидных опухолей на фотодинамическое воздействие методами голографической микроскопии

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

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

2. НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова, Санкт-Петербург

В настоящее время онкологические заболевания, характеризующиеся большой частотой рецидивов, являются одной из важнейших проблем современной онкологии. Как было показано в ряде работ, исследование реакции клеток *in vitro* может позволить более эффективно подобрать противоопухолевую терапию[1]. Однако, изучение отклика клеток, детектирование их гибели и определение типа клеточной гибели преимущественно проводится флуоресцентными методами. В свою очередь цифровая голографическая микроскопия не требует введения в клетки сторонних веществ, что минимизирует влияние на исследуемые процессы. Также этот метод при использовании малой плотности облучения позволяет проводить длительный мониторинг клеток и получать численные значения их морфологических и оптических параметров. Таким образом, цифровая голографическая микроскопия является перспективным методом изучения отклика клеток *in vitro*[2]. Одним из методов лечения злокачественных заболеваний является фотодинамическая терапия, которая основана на генерации активных форм кислорода и может приводить к гибели клеток путем апоптоза или некроза.

В настоящей работе методами цифровой голографической микроскопии было проведено исследование морфологических и оптических параметров клеток солидных опухолей пациентов с раком почки, меланомы кожи, остеогенной, альвеолярной и липо- сарком. В ходе анализа экспериментальных данных были получены динамики изменения среднего фазового набега и сухой массы клеток пациентов при некрозе, вызванном фотодинамическим воздействием. Сравнительный анализ скорости протекания изменений оптических и морфологических характеристик клеток пациентов показал, что культуры клеток пациентов с меланомой наименее чувствительны к используемой дозе фотодинамического воздействия.

[1] Ferriss J. S., Rice L. W. The role of *in vitro* directed chemotherapy in epithelial ovarian cancer //Reviews in Obstetrics and Gynecology. – 2010. – Т. 3. – №. 2. – С. 49.

[2] Marquet P. et al. Digital holographic microscopy: a noninvasive contrastimaging technique allowing quantitative visualization of living cells withsubwavelength axial accuracy //Optics letters. – 2005. – Т. 30. – №. 5. –С. 468-470

Механизмы фотоиндуцированных реакций между кинуреновой кислотой и триптофаном в свободном состоянии и в составе белка

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

1. Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Кинуреновая кислота (KNA) – эффективный УФ фотосенсибилизатор хрусталика глаза человека. В среде хрусталика, богатой белками, триплетное состояние KNA (^3KNA) тушится остатками ароматических аминокислот в составе белковых цепей с образованием радикалов KNA и белка. Дальнейшие реакции радикалов приводят к образованию кросс-сшивок между белковыми молекулами, а также присоединению атомов кислорода к молекулам белка. Белки в хрусталике глаза не обновляются на протяжении времени жизни индивида и накопление этих необратимых модификации белков с возрастом предрасполагает хрусталик к развитию катаракты – прогрессирующего помутнения хрусталика. На сегодняшний день молекулярные механизмы развития катаракты неясны.

Самый эффективный тушитель ^3KNA среди аминокислот – это триптофан (TrpH): константа скорости реакции между ^3KNA и TrpH близка к верхнему пределу для диффузионно-контролируемых реакций. Однако механизм тушения на сегодняшний день не изучен. Знание механизма важно для понимания дальнейших реакций между образующимися радикалами KNA и TrpH. В данной работе с помощью лазерного импульсного фотолиза было установлено, что тушение ^3KNA триптофаном представляет собой двухступенчатый процесс с переносом электрона на первом шаге и с переносом протона в радикальной клетке на втором шаге.

Известно, что pH клеточной среды может понижаться при окислительном стрессе – главном факторе развития катаракты. Таким образом, KNA-фотоиндуцированное повреждение белков стоит рассматривать не только при нейтральных, но и при пониженных значениях pH. В данной работе было изучено влияние pH на реакции между радикалами KNA и TrpH, в свободном состоянии и в составе белка лизоцима. В случае свободного TrpH протонирование нейтрального радикала Trp $^{\bullet}$ с образованием TrpH $^{+\bullet}$ приводит к ускорению восстановления исходных KNA и TrpH, что снижает деградацию реагентов (Φ_{deg}) в кислой среде. В случае белка значения Φ_{deg} не изменялись в широком диапазоне pH. Однако были обнаружены значительные изменения в составе продуктов: увеличение содержания окисленных форм и уменьшение белковых кросс-сшивок. Это указывает на ускорение окислительного повреждения белков при развитии катаракты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10014).

Факторы адсорбции СО на поверхности Pd-X (X=Cu, Ag, Au) катализаторов

Завелев Д.Е.¹, Цодиков М.В.¹, Николаев С.А.²

1. ИНХС РАН, Москва
2. МГУ, Химический факультет, Москва

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

В работе изучена адсорбция СО на поверхность (111) ГЦК Pd и биметаллических твердых растворов Pd-X, X=Cu, Ag, Au. Предполагается, что дезактивация катализатора происходит из-за адсорбции СО. Таким образом, энергия адсорбции СО на поверхность служит критерием насколько данный состав биметаллической частицы хорошо себя проявит в роли стабильного катализатора синтеза линейных α -спиртов из биоэтанола.

Адсорбция СО на металлическую поверхность изучена квантовохимическим моделированием согласно теории функционала плотности (DFT). Для расчетов использован пакет программ Quantum Espresso 6.4.1. Расчет сплавов произведен в рамках приближения VCA (virtual crystal approximation).

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

Во всех рассмотренных случаях наблюдается резкое падение энергии адсорбции СО (на 13-20 ккал/моль по абсолютной величине) при разбавлении Pd металлами X = Cu, Ag, Au при мольной доле X более 60%. Аналогичным образом ведет себя разность между уровнем Ферми и центром d-зоны в этом диапазоне составов, увеличиваясь на 0.6-1.2 эВ.

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

Вопросами для дальнейшего исследования являются, в том числе: определение нижней границы концентрации Pd, при которой сохраняется каталитическая активность (30-40% - верхняя граница), а также поиск иных дескрипторов каталитической активности, помимо адсорбции СО.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Расчет поверхностного натяжения жидкость – пар в пористых системах

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

В системе связанных пор любого сечения и размера 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. Переходная область межфазной границы жидкость – пар между стенками 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 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 модели решеточного газа (МРГ) системы пар – жидкость в строгом соответствии с термодинамическим определением, данным 140 лет назад Гиббсом для любой кривизны границы. МРГ обеспечивает расчет распределений молекул в распределенной модели переходной области границы раздела фаз. 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.

В работе исследованы пористые системы на базе цилиндрических пор переменного сечения и с изменением ориентации оси поры.

Построены распределения плотности вещества по ширине поры и вдоль переходной области между стенками цилиндрической поры. По ним находятся локальные значения поверхностного натяжения мениска.

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. Рассчитаны зависимости размерных эффектов для величин поверхностных натяжений при паро-жидкостном равновесии между стенками цилиндрической поры в зависимости от локальной геометрии сечения поры и потенциала стенок поры. Результаты расчетов сопоставлены с аналогичными результатами для щелевидных пор.

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

Сравнительное исследование термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена и его карбоциклических гомологов методами ДСК и ТГ

Захаров В. В., Шастин А. В., Чуканов Н. В., Корсунский Б. Н.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Термическое разложение 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (1), 2-(динитрометилден)-1,3-диазациклопентана (2), 2-(динитрометилден)-1,3-диазациклогексана (3) и 2-(динитрометилден)-1,3-диазациклогептана (4) изучено методами ДСК и ТГ с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx в токе аргона, в диапазоне температур 30–350°C, при скоростях нагрева от 1 до 15 °С/мин и массе навесок 2.3–2.4 мг. Данные для образцов 2 и 3 представлены на рис. 1 и 2. Аналогичные исследования проведены для соединений 1 и 4.

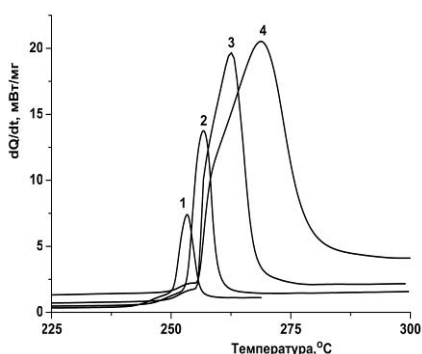


Рис.1. ДСК кривые 2 при скорости нагрева (°С/мин): 1 – 2.0, 2 – 5.0, 3 – 10.0, 4 – 15.0

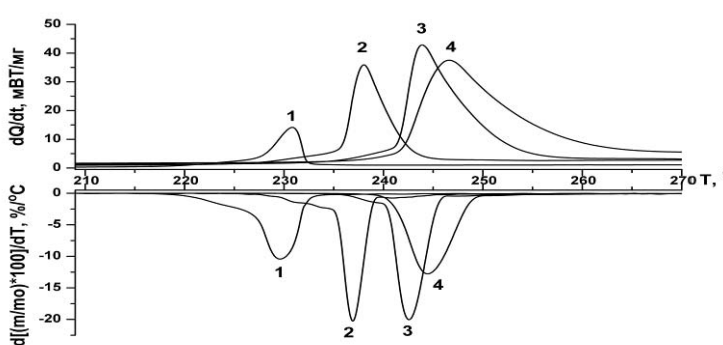


Рис. 2. ДСК и ДТГ кривые 3 при скорости нагрева (°С/мин): 1 – 2.0, 2 – 5.0, 3 – 10.0, 4 – 15.0

С использованием уравнения Киссинджера определены значения энергии активации термического разложения 1, 2, 3 и 4, равные, соответственно, 220.3 ± 12.0 кДж/моль ($r = 0.9971$), 290.6 ± 11.3 кДж/моль ($r = 0.9934$), 264.0 ± 12.5 кДж/моль ($r = 0.9978$) и 301.9 ± 17.6 кДж/моль ($r = 0.9911$). Соответствующие значения предэкспоненциальных множителей: $k_1 = 10^{15.79 \pm 0.43} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2 = 10^{22.2 \pm 1.2} \text{с}^{-1}$, $k_3 = 10^{22.8 \pm 0.4} \text{с}^{-1}$ и $k_4 = 10^{29.8 \pm 2.3} \text{с}^{-1}$. На основании полученных данных установлено, что соединения 3 и 4 с существенно неплоскими структурами, с углами между плоскостями 1,1- и 2,2-заместителей, равными, соответственно, 89° и 79° , имеют более низкую термическую стабильность, чем соединения 1 и 2, что согласуется с теоретическими расчетами [1].

Работа выполнена по теме Государственного задания, №№ государственной регистрации 0089-2019-0013.

[1] Krisyuk V.E., Zakharov V.V., Chukanov N.V. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2020, 17(1): 20-30; DOI 10.22211/cejem/118513.

Механизм конверсии метана в условиях матричного горения

Зимин Я.С.^{1,2}, Озерский А.В.^{1,2}, Тимофеев К.А.², Никитин А.В.^{1,2}, Савченко В.И.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

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

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 05.607.21.0311, идентификатор RFMEFI60719X0311).

Литература.

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

Контролируемые фотопроцессы в комплексах краситель-белок-наночастица

Зюбин А.Ю., Матвеева К.И., Александров К.Ю., Самусев И.Г.¹
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград.

Флуоресцентное мечение широко используется при изучении макро- и микро объектов: клеток и их компонент, белков, пептидов и т.д. При этом существует ряд проблем, связанных с мечением, таких как токсичность красителей, низкий квантовый выход метки или мишени, что существенно затрудняет их исследование. В настоящее время, управление фотопроцессами в системе мишень-метка с внедрением наночастиц металлов, способных генерировать колебания плазмонов вблизи их поверхности, является перспективной областью исследований. Такой подход позволяет управлять такими параметрами как интенсивность флуоресценции и квантовый выход в подобных системах.

В работе приводятся результаты исследований фотопроцессов комплексах, состоящих из бычьего сывороточного альбумина, красителя родамина 6Ж (Р6Ж), наночастиц серебра. Продемонстрировано влияние плазмонных эффектов на фотопроцессы в таких комплексах. Выполнены спектральные и время-разрешенные флуоресцентные исследования триптофановых остатков белка, Р6Ж. Определены экспериментальные концентрации компонентов комплекса для наблюдения эффекта плазмон-усиленной флуоресценции. Рассчитаны константы резонансного переноса энергии, а также константы тушения в комплексах. Показана перспективность использования результатов исследований в целях повышения эффективности флуоресцентного мечения белков.

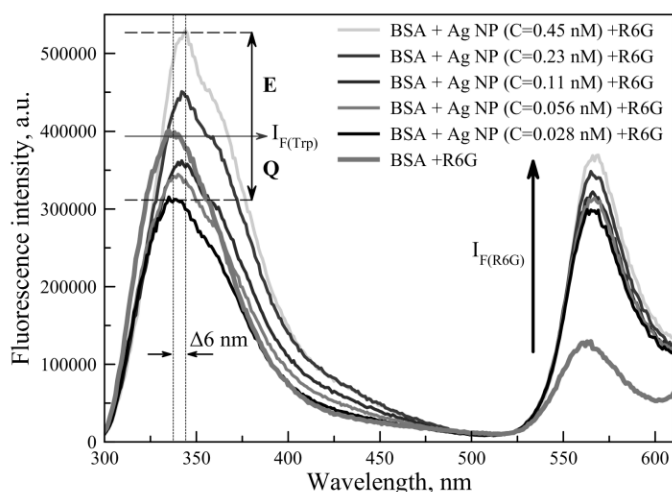


Рисунок 1. Результаты конфокальной флуоресцентной спектроскопии капли Р6Ж, допированной серебра размером 50 нм при варьируемом расстоянии от подложки.

Исследование было выполнено в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых кандидатов наук (проект № МК-1056.2019.2).

Роль Со-Се-оксокомплексов в каталитическом окислении монооксида углерода на модифицированных цеолитах

Шилина М.И.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Иванин И.А.¹

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

Катализаторы окисления СО на основе оксидов переходных металлов быстро теряют активность в присутствии примесей. Возможное решение этой проблемы заключается в создании катализаторов с новыми по сравнению с оксидом типами активных центров, например, катионными оксокомплексами металла, сформированными в цеолитной матрице [1].

В настоящей работе рассмотрена роль смешанных кобальт-цериевых оксокатионов в каталитическом окислении СО в отсутствие (смесь 1% СО, 1% О₂, 98% Не) и в присутствии водорода (1% СО, 1% О₂, 98% Н₂) в проточном реакторе. Серия катализаторов с различным соотношением кобальта и церия была синтезирована с использованием цеолитов ZSM-5 с различным силикатным модулем (Si/Al = 40, 27.5 и 15). Состав приготовленных катализаторов был выбран так, чтобы отношение (Со+Се)/Al не превышало 1. В этом случае формирование и возможное участие оксидных частиц в катализе минимизируется. Как было показано для цеолита с Si/Al = 27.5, оптимальное для каталитической активности мольное соотношение Со:Се близко к 3:1 [2]. Активность катализаторов с близкими содержаниями Со и Се и близким к оптимальному соотношением Со:Се, оцененная по температуре 50% конверсии СО (Т50) возрастает с уменьшением отношения Si/Al:

Si/Al	Со, мас.%	Се, мас.%	Со:Се	Т50, °С (в Не)	Т50, °С (в Н ₂)
40	2	1.6	3 : 1	157	160
27.5	1.7	2	2 : 1	135	165
27.5	2.5	2	3 : 1	98	140
15	2	2	2.4 : 1	80	145

Схожие тенденции проявляются как в отсутствие, так и в присутствии водорода. Наблюдаемая закономерность связана с тем, что в катализаторе на основе цеолита с наименьшим силикатным модулем и близким к оптимуму соотношением Со:Се формируется наибольшее количество оксокатионов Со(III), включая смешанные, что подтверждается данными РФЭС и ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО.

Литература

1. Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, V. 223. p. 287-298.
2. Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., Ivanin I.A., Boichenko A.N. *ChemCatChem*. 2020, V. 12. p. 2556–2568.

Влияние состава $Mg_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 0-1$) и модифицирования Cs и K на каталитическую активность оксидов в реакции низкотемпературного разложения N_2O

Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А.
ИК СО РАН, Новосибирск

Закись азота (N_2O) парниковый газ в 310 раз с более сильным потенциалом, чем CO_2 . Сокращение выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты, с использованием комбинированной каталитической системы на базе существующего агрегата низкотемпературного каталитического восстановления окислов азота, актуально и сегодня [1].

Высокой каталитической активностью в разложения N_2O в области низких температур ($250-300^\circ C$) обладают системы на основе Co_3O_4 шпинели, замещенные на катионы Mg, Ni, Zn, Cu, Fe и модифицированные катионами щелочных металлов [2]. Цель работы - установить влияние состава замещенной Co-Mg-шпинели и модифицирования катионами Cs и K на каталитическую активность в реакции разложения закиси азота при низких температурах. Катализаторы $Mg_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 0-1$) получали методом совместного осаждения и модифицировали катионами Cs и K (1-4%). Образцы прокаливали при температуре $450^\circ C$ в течение 2 часов.

Полученные образцы исследовали методами РФА, БЭТ, ТПВ, ТПД- O_2 . Каталитическую активность в реакции разложения N_2O определяли на фракции 0.25-0.50 мм при температуре до $430^\circ C$ и времени контакта 0.5 с в смеси 1500 ppm N_2O в He. Показано, что замещение снижает энергию связи поверхностного кислорода, как и модифицирование Cs. При температуре $250^\circ C$ высокая активность наблюдалась у образца 1%Cs/ $Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$.

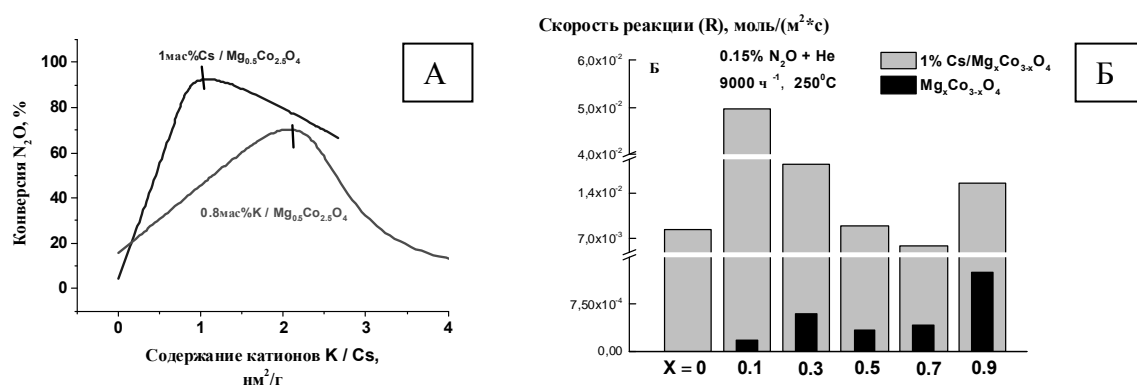


Рис. 1. Влияние (А) – содержания модифицирующих катионов Cs/K на степень разложения N_2O ; (Б) – состава катализатора на скорость разложения N_2O при $250^\circ C$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №АААА-А17-117041710090-3)

[1] Чумаченко В.А., и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т.28. №2. С.210-219

[2] Konsolakis M. // ACS Catalysis. 2015. V. 5 (11). P. 1-87.

Бифункциональные электрокатализаторы на основе оксидов переходных металлов и многослойных углеродных нанотрубок для щелочных топливных элементов

Казакова М.А.^{1,2}, Morales D. M.³, Голубцов Г.В.^{1,2}, Masa J³, Schuhmann W.³

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
3. Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

На сегодняшний день для совершенствования обратимых водородных и цинк-воздушных топливных элементов (ТЭ) одной из важных задач является обеспечение быстрого протекания электродных реакций при низких перенапряжениях, которая решается путем разработки активных, стабильных и сравнительно недорогих электрокатализаторов. Известно, что реакции электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления воды (РОВ) имеют кинетические ограничения и протекают с образованием промежуточных продуктов. Одной из основных проблем при разработке бифункциональных катализаторов РОВ и РВК является различие в активных центрах ответственных за эффективные протекания этих реакций. Наиболее используемые катализаторы в ТЭ – это Pt-содержащие системы (для РВК) и системы на основе оксидов иридия и рутения (для РОВ). Однако стоимость этих элементов и ограниченность их запасов не позволяют использовать данные катализаторы в широких масштабах.

В данной работе предложена простая стратегия синтеза эффективных бифункциональных электрокатализаторов на основе смешанных Fe/Co/Ni оксидных наночастиц с варьируемым соотношением металлов и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), способных обратимо управлять РВК и РОВ в щелочных средах. Образцы смешанных оксидов Fe, Co и Ni готовили пропиткой МУНТ водными растворами нитратов Co (II), Fe (III) и Ni (II) с последующим прокаливанием в инертной атмосфере. Образцы с различным составом и соотношением металлов были детально исследованы методами ПЭМ, РФА и РФЭС.

Показано, что варьирование соотношения Fe:Co:Ni на стадии синтеза катализатора приводит к изменению фазового состава и размера оксидных наночастиц, а также к их различной локализации, как на внешней поверхности, так и внутри каналов МУНТ. Это в свою очередь приводит к различным тенденциям в бифункциональной активности. Установлено, что системы на основе биметаллических оксидных образцов продемонстрировали более высокую бифункциональную активность по сравнению с монометаллическими образцами. Например, FeCo/МУНТ образцы с соотношением Fe:Co, близким к 1, продемонстрировали самые низкие перенапряжения между РВК и РОВ в щелочных электролитах и высокую селективность в РВК, а также стабильность в течение 400 циклов зарядки-разрядки при 15 мА см⁻² в 6 М КОН. Что делает эти системы перспективными для обратимых ТЭ и металл-воздушных батарей.

О получении пористых каталитических активных керамических мембран методами технологического горения и спекания.

Капустин Р.Д.¹, Уваров В.И.¹, Кириллов А.О.¹, Федотов А.С.²

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

Стирол используется для получения многочисленных видов полимеров, например, полистирола, пенопласта, модифицированных стиролом полиэфиров, пластиков АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1]. Производство стирола в 2018 г. в мире составило ~ 30 млн,т. При этом до 90 % стирола получают дегидрированием этилбензола в присутствии паров воды [2]. Основной проблемой промышленного синтеза стирола являются многочисленные побочные реакции с образованием газообразных продуктов превращения этилбензола, таких как толуол, бензол, этан, метан, оксиды, которые при взаимодействии образуют большое количество разнообразных токсичных веществ [3].

Для решения указанных проблем предлагаемая научно-исследовательская работа, посвящённая разработке оригинального каталитического мембранного процесса дегидрирования этилбензола.

В рамках работы методами прессования и СВС синтезирован пористый керамический материал и изготовлена мембрана на основе крупнодисперсного порошка SiC с открытой пористостью порядка 41%. В качестве связки вводился ультрадисперсный порошкообразный эвтектический состав окиси магния и карбида кремния. С целью увеличения мех.характеристик мембраны в исходную шихту вводились добавки кремнеорганических связок, которые при обжиге образуют активный SiO₂ и связывают частицы карбида кремния. Была исследована зависимость размера пор керамического материала от давления прессования. Результаты исследований показали, что при давлениях от 70 до 120 МПа размер получаемых пор находится в пределах от 4 до 6 мкм, что соответствует требованиям для керамического материала эффективного для получения стирола дегидрированием этилбензола. В результате проведенных исследований получена высокопористая керамическая мембрана с порами наиболее оптимального размера для дегидрирования этилбензола в стирол.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00559\20

Литература

1. [Электронный ресурс]. URL:<http://www.cpchem.com/bl/aromatics/en-us/Pages/StyreneMonomer.aspx>
2. Chen, S. S. (2005). Styrene. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, <https://doi.org/10.1002/0471740039.vec2401>
3. Miller, R. R., Newhook, R., & Poole, A. (1994). Styrene production, use, and human exposure. Critical Reviews in Toxicology, 24(sup1), S1-S10, <https://doi.org/10.3109/10408449409020137>

Исследование транспорта натриевого электролита на основе мембраны Нафион для пост-литиевых аккумуляторов

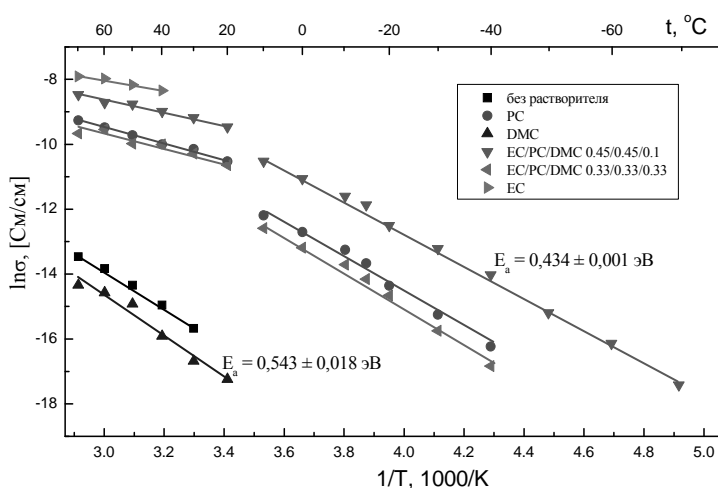
Каюмов Р.Р., Радаева А.П., Нечаев Г.В., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Большое внимание привлекают металл-ионные аккумуляторы, наиболее известными представителями которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Однако, у ЛИА есть ряд недостатков – это дороговизна, пожаро- и взрывоопасность в связи с ростом дендридов, которые приводят к короткому замыканию аккумулятора.

К тому же, количество лития в земной коре невелико, а с каждым годом потребность в аккумуляторах только увеличивается, что вызывает необходимость искать новые материалы для улучшения существующих систем. Решением этой проблемы могут стать натрий-ионные аккумуляторы из-за распространенности и низкой стоимости компонентов.

Целью работы было установление общих закономерностей формирования физико-химических и транспортных свойств полимерного натрий ионного электролита на основе мембраны Нафион®115, пластифицированного апротонными растворителями (этиленкарбонатом (ЕС), пропиленкарбонатом (РС), диметилкарбонатом (DMC) и их смесями различного состава).

При температуре 30 °С наибольшая величина проводимости наблюдается для полимерного электролита Нафион- Na^+ , пластифицированного ЕС (1.2×10^{-4}



См/см) и смесью растворителей ЕС/РС/DMC 0,45/0,45/0,10 (1×10^{-4} См/см) (Рис.1). Последний образец твердого электролита был протестирован в качестве мембраны в макетах натрий-ионных аккумуляторов. Полученные значения сравнимы как по проводимости, так и по емкостным характеристикам с литиевой формой Нафиона.

Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости исследуемых образцов

Работа выполнена при поддержке РФФ (Договор № 17-79-30054) и частично по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Физико-химические свойства H^+ , Li^+ , NH_4^+ -форм мембран Нафион, пластифицированных апротонными растворителями

Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Карелин А.И., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Конденсированные системы, обладающие высокой ионной проводимостью, широко используются в качестве электролитов в различных электрохимических устройствах – первичных и вторичных химических источниках тока, топливных элементах, суперконденсаторах, сенсорах, электрохромных окнах и др.

Значительные перспективы среди материалов с униполярной ионной проводимостью имеют полимерные электролиты на основе иономеров, содержащих перфторированные ионогенные группы ($-CF_2SO_3^-$ и т.п.), одни из самых слабых координирующих анионов, обеспечивающих высокую концентрацию противоионов в неводных средах. Это, в свою очередь, благоприятствует ионному транспорту, особенно при высокой концентрации электролита.

Наиболее востребованным материалом в качестве полимерной мембраны низкотемпературных ТЭ, а также аккумуляторов и батарей оказался продукт компании DuPont, выпускаемый под торговой маркой Нафион®.

В работе представлены результаты экспериментальных и расчётных методов по исследованию влияния пластификации апротонными растворителями кислой и солевых форм мембран Нафион- M^+ (где $M^+ = H^+, Li^+, NH_4^+$) на их физико-химические и транспортные свойства. Установлено, что с повышением содержания ДМСО в мембранах Нафион- M^+ ($M = H^+, Li^+, NH_4^+$) ионная проводимость увеличивается до 2–8 мСм/см. Для мембран в H^+, Li^+, NH_4^+ -формах обнаружено образование катионных сольватных комплексов $H^+(ДМСО)_2$, $Li^+(ДМСО)_4$ и $NH_4^+(ДМСО)_6$, которые являются минимальными транспортными единицами. В случае Нафион- NH_4^+ впервые обнаружено ступенчатое изменение ионной проводимости и энергии активации проводимости от содержания пластификатора (ДМСО). Показано, что прочная сольватация наблюдается в области $n \leq 6$, после чего ионный транспорт резко интенсифицируется. Изменение проводимости при $n = 12–14$ обусловлено набуханием полимерной матрицы с изменением геометрии проводящих каналов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Договор № 17-79-30054) и частично по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Распределение серы в продуктах фильтрационного горения сернистых бурых углей

Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Пилипенко Е.Н., Салганская М.В.
ФГБУН Институт Проблем Химической Физики РАН, г. Черноголовка

Сера содержится во многих твердых топливах и техногенных горючих отходах. Одним из таких топлив являются энергетические бурые угли. При сжигании содержащаяся в них сера в виде кислых газов попадает в атмосферу и наносит вред окружающей среде. Целью данной работы являлось изучение распределения соединений серы при сжигании сернистых бурых углей в фильтрационном режиме и исследование возможности нейтрализации серы путем добавок кальцийсодержащих сорбентов.

Эксперименты проводили на лабораторном кварцевом реакторе диаметром 46 мм. Исследована воздушная газификация смесей частиц энергетического сернистого бурого угля Подмосковского угольного бассейна (5-10 мм) и твердого теплоносителя. В одной серии экспериментов теплоносителем были фарфоровые кольца Рашига (5-10 мм), а в другой – крошка мрамора (3-5 мм), способная химически связывать соединения серы. Были определены: состав образующегося зольного остатка, газообразных продуктов, температуры и скорости горения, а также выход и состав смол.

Эксперименты показали, что при использовании в качестве теплоносителя колец Рашига с увеличением массовой доли колец в смеси до 50% теплота сгорания газообразных продуктов снижается с примерно 3.60 до 2.75 МДж/м³, а доля серы, переходящей в золу снижается с 12± 1% до 1± 1%. Добавка до 50% мрамора приводит к снижению теплоты сгорания газообразных продуктов с примерно 3.60 до 2.55 МДж/м³. Доля серы, переходящей в твердые продукты сгорания, при 50% добавке мрамора по сравнению с газификацией исходного угля линейно увеличивается с 12 ± 1% до 36± 2%. Выход смолы в обеих сериях экспериментов составлял примерно 8 ± 1.5% от массы топлива, элементный состав смол был: С = 74.5-75.5%, Н = 6.8-8.4%, О = 10.7-13.3%, N = 0.8-1.2%, S = 2.9-4.6%.

Ниже в таблице приведено распределение серы в продуктах газификации в ряде характерных точек.

Тип газифицируемого материала	Зола	Смола	Газ
Уголь без добавок	12	10	78
Смесь угля и 50% колец Рашига	1	11	88
Смесь угля и 50% мрамора	36	11.5	52.5

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания №0089-2019-0018 № госрегистрации АААА-А19-119022690098-3.

Исследование дисперсности органозолей наночастиц золота методами СЭМ и АСМ

Колодин А.Н.

ФГБУН ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Наночастицы золота активно применяются сегодня в различных высокотехнологичных приложениях катализа, микроэлектроники и медицины. Дисперсные системы частиц золота используют в фотодинамической противораковой терапии, в качестве средств доставки лекарственных препаратов и наночернил для 2D и 3D печати.

Каталитическая и биохимическая активности, а также агрегативная устойчивость золей, во многом определяются размером наночастиц. По этой причине на данный момент разработано множество методик получения частиц золота с кинетически контролируемым размером с использованием различных нанореакторов: полимерных матриц, цеолитов, углеводородного геля, прямых и обратных мицелл. Применение мицелл при синтезе частиц является наиболее перспективным. Размер полости мицеллы непрерывно меняется в процессе роста частиц, что позволяет создавать стабильные золи с различной дисперсностью.

Тем не менее, применение ПАВ при синтезе существенно ограничивает возможности определения размеров частиц в конечных дисперсных системах. Использование классических методов СЭМ и АСМ при исследовании дисперсности органозолей невозможно вследствие формирования развитого адсорбционного слоя из молекул стабилизатора вокруг наночастиц.

В данной работе предложены подходы косвенного определения дисперсности золей наночастиц Au с использованием СЭМ и АСМ. Для этого на основе концентрированных органозолей частиц золота получены композитные пленки Au-ПАВ с помощью метода «Doctor Blade» с последующим термолизом (250°C в течение 2 часов). Частицы Au синтезированы в обратных мицеллах бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия / n-декан и сконцентрированы методом неводного электрофореза. Стадии концентрирования и прокаливания позволили увеличить содержание частиц при снижении концентрации стабилизатора. Наличие стабилизатора позволило сохранить дисперсность исходного органозоля при термической обработке. Изучение композитов с помощью СЭМ и АСМ показало, что средние размеры частиц составили 11 ± 2 нм и 12 ± 3 нм соответственно и коррелировали с результатами традиционных методов исследования органозолей: ФКС (13 ± 1 нм), ПЭМ (7 ± 2 нм) и спектрофотометрией (15 нм).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-0017).

Визуализация намагниченности Fe/Fe₃O₄ наночастиц на поверхности магниторезистивных CoFeB/Ta/CoFeB структур

Коплак О.В., Моргунов Р.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Новым направлением в разработке GMR-датчиков «лаборатория-на-кристалле» является использование магниторезистивных платформ с перпендикулярной анизотропией в качестве магнитосенсорного элемента для обнаружения магнитомеченных клеток [1-2]. В качестве платформы были использованы многослойные структуры CoFeB/Ta/CoFeB/MgO/GaAs [3], на поверхность которых наносили магнитные наночастицы Fe/Fe₃O₄ с низкой химической активностью оксидной оболочки и высокой биосовместимостью. Визуализацию областей платформы CoFeB/Ta/CoFeB, на намагниченность которой влияет поле рассеяния ферромагнитной частицы Fe/Fe₃O₄, проводили с помощью атомно-силовой (AFM) и магнито-силовой микроскопии (MFM) (рис.1).

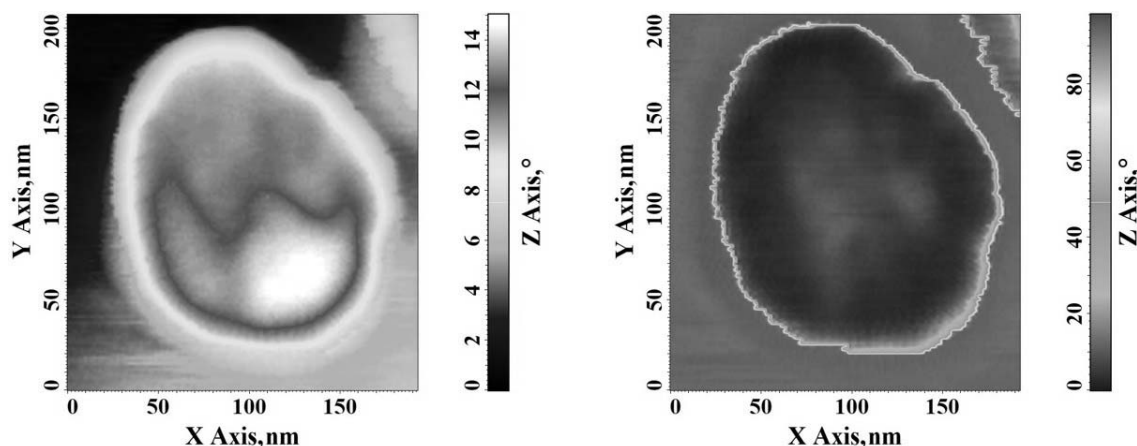


Рис.1. Изображение индивидуальной частицы Fe/Fe₃O₄ на поверхности CoFeB/Ta/CoFeB платформы, полученное в режиме AFM (a) и MFM (b).

Определена площадь обратной намагниченности на платформе, перемагниченная под действием магнитного поля рассеяния Fe/Fe₃O₄ частицы. Дополнительное гало перемагниченной области, превышающее погрешность, наблюдалось для кластеров более 125 нм. Используя методику калибровки магнитного зонда найден магнитный момент индивидуальной частицы Fe/Fe₃O₄. Проведена теоретическая оценка зависимости размера MFM изображения от размера AFM изображения для наночастиц, размещенных на платформе с помощью программного обеспечения OOMMF. Интегральная намагниченность платформы с нанесенными наночастицами получена с помощью SQUID-магнетометра. Дипольное взаимодействие частиц и пленок верифицировано по спектрам ферромагнитного резонанса.

1. O. Koplak, et. al., Superlattices and Microstructures 121 (2018) 23-32.
2. R.V.Morgunov, et. al., Applied Surface Science 527, 146836 (2020).
3. O. Koplak, et. al., JMMM, 433 (2017) 91-97.

Свойства функциональных оксидных наночастиц, полученных лазерным испарением

Костюков А.И.¹, Снытников В.Н.², Снытников В.Н.^{1,2}

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

В настоящее время существует постоянный спрос на разработку эффективных методов синтеза сложных многокомпонентных оксидов в виде нанопорошков с возможностью управления их физико-химическими свойствами.

Для получения оксидных нанопорошков с размерами частиц от нескольких единиц до десятков нанометров мы применяем метод лазерного испарения керамических мишеней с помощью излучения непрерывного СО₂-лазера умеренной мощности (до 100 Вт). Преимуществами данного метода синтеза нанопорошков являются контролируемость элементного состава и стехиометричности образцов, возможность получения монодисперсных наночастиц в виде сложных многокомпонентных систем, а также регулирование размеров наночастиц в широком диапазоне от единиц до десятков нанометров.

В качестве объектов для демонстрации возможностей лазерного метода синтеза нами выбраны широко применяемые оксиды на основе Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ и Gd₂O₃. В докладе будут приведены результаты комплексного исследования физико-химических свойств чистых оксидных наночастиц Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ и Gd₂O₃ с примесями на уровне естественных концентраций и легированных 3d- и 4f- элементами. Размеры синтезированных наночастиц варьировались за счет изменения состава буферного газа и его давления в испарительной камере. Частицы с меньшими размерами получают при использовании He вместо Ar, а также при пониженных давлениях буферного газа. Было показано, что добавление кислорода к основному буферному газу приводит к изменению зарядовых состояний примесных ионов 3d- и 4f-элементов, что расширяет перспективу применения этих материалов. В докладе будут также обсуждаться вопросы о влиянии размера частиц на их свойства.

Для системы CrO_x/Al₂O₃, полученной лазерным испарением, исследованы перспективы применения в качестве модельного катализатора дегидрирования предельных алканов. Показана возможность использования нанопорошков Eu³⁺:Y₂O₃ и Eu³⁺:Gd₂O₃ в качестве эффективных красных люминофоров.

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

Влияние движения границы раздела на распределения компонентов в системах с силикатными диффузионными источниками

Кривелевич С.А.

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

Тонкопленочные источники легирующих примесей, создаваемые на основе силикатных стекол, широко используются в современной кремниевой микро – и нанoeлектронике. Несмотря на многолетнее применение таких источников, вопрос о распределении компонентов в источниках и кремниевых подложках теоретически исследовали очень мало. В частности, практически не исследованным остался вопрос о распределении кислорода в системах с подвижными границами, диффузионный перенос в которых сопровождается химическими реакциями.

Для решения данной задачи в настоящей работе использовали метод перехода из инерциальной лабораторной системы отсчета в неинерциальную систему, начало отсчета, которой находится на подвижной границе силикатное стекло – кремний. Показано, что при небольших ускорениях, связанных с нелинейным движением границы раздела силикатное стекло – кремний, задача становится квазистационарной и сводится к решению обыкновенного дифференциального уравнения. В качестве граничных условий использовали закон Генри и условие непрерывности потока кислорода

Получаемые решения задачи, описанной выше, позволяют определить зависимости скорости движения указанной границы раздела от времени и температуры. Эти результаты, в свою очередь, позволяют перейти к расчету распределений легирующей примеси (например, бора или фосфора) в силикатном источнике и в кремниевой подложке.

Одним из наиболее важных в практическом отношении случаев является диффузия примеси из неограниченного источника в полубесконечную подложку. Процесс массопереноса в тогда может быть описан системой уравнений параболического типа, в которые входят дрейфовые слагаемые, определяемые скоростями движения границы раздела относительно силикатного источника и подложки. В качестве граничных условий можно использовать условие непрерывности потока примеси на границе раздела и условие термодинамического квазиравновесия на этой границе. При такой постановке задачи при решении можно использовать подстановки аналогичные подстановке Больцмана. Анализ решений показывает, что движение границы раздела в первую очередь сказывается на величине поверхностной концентрации а также изменяет градиенты концентрации в приграничных областях. Если направление движения границы совпадает с направлением результирующего потока, то образуются более плоские участки.

Новые липосомальные формулировки, модифицированные имидазолиевыми ПАВ с гидроксиэтильным фрагментом, для инкапсулирования и доставки лекарственных веществ

*Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Габдрахманов Д.Р.,
Захарова Л.Я.*

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

В последние годы липосомальные формы лекарственных препаратов привлекают особое внимание. Это связано с их биосовместимостью, биоразлагаемостью и универсальностью. Кроме того, липосомальные системы можно модифицировать различными агентами и устанавливать взаимосвязь между структурой модифицирующих веществ и свойствами систем.

Поэтому в рамках данной работы были получены и охарактеризованы различными физико-химическими методами новые катионные модифицированные липосомы на основе липида дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и гидрокси-замещенных имидазолиевых амфифилов с различной длиной углеводородного радикала. Для получения оптимального состава частиц проводилось варьирование мольного соотношения компонентов ПАВ/липид. Показано, что модификация липосом ДПФХ имидазолиевыми амфифилами повышает их стабильность во времени.

Полученные формулировки были использованы для загрузки гидрофильных субстратов – флуоресцентного зонда родамина Б, антибиотика хлорамфеникола и противораковых веществ цисплатина и доксорубицина. Проведен мониторинг высвобождения лекарственных веществ и зонда из липосом в условиях *in vitro*. Для липосомального хлорамфеникола оценена гемолитическая активность, а для липосомального цисплатина цитотоксическое действие на раковые клетки HeLa. Показано, что инкапсулирование цисплатина в липосомы значительно усиливает цитотоксическое действие вещества. Методом проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии выявлено, что модифицированные липосомы, загруженные доксорубицином, в большом количестве накапливаются в опухолевых клетках (A-549, Nu Tu 80), вызывая при этом дозозависимый апоптоз. Методом конфокальной микроскопии установлено, что имидазолиевый катион с гидроксиэтильным фрагментом способен придавать наноконтейнерам таргетность к митохондриям клеток.

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

Изучение взаимодействия мембран эритроцитов некоторых животных с гуминовыми кислотами методом абсорбции.

Лаврик Н.Л.¹, Ильичёва Т.Н.²

1. Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск
2. Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», Новосибирск

Изучение взаимодействия эритроцитов с макромолекулами гуминовых кислот ГК представляется актуальным в связи с тем, что имеются данные о большем количестве кислорода, которое доставляют эритроциты в живые ткани при их добавлении. Характерной особенностью макромолекул ГК является свойство полидисперсности, которое обуславливает наличие многообразия весовых фракций ГК в образце, выделенном из одной почвы (от 1кД до 300 кД).

Взаимодействие эритроцитов с различными молекулами сопровождается деформацией формы их мембран[1]. Можно полагать, что эти изменения будут влиять на структуру молекул гемоглобина, которые находятся внутри эритроцитов. Информацию о состоянии молекул гемоглобина можно получить, изучая спектры поглощения (спектральные параметры полосы $Sore$, $\lambda = 415-420$ нм). Чувствительность электронных переходов между орбиталями порфириновых колец, которые образуют гем, к их структурным изменениям надёжно установлена.

Априори можно было ожидать, что взаимодействия эритроцит - ГК для разных эритроцитов и разных образцов ГК будут различаться, что будет приводить к различию в изменении структуры эритроцитов и, соответственно, к различию спектральных параметров полосы $Sore$.

Эксперименты проводились на образцах эритроцитов из крови гуся, петуха и морской свинки и на двух образцах ГК, выделенных по разным методикам из бурого угля Кузнецкого бассейна. ($pH = 7.3$. $T = 24^{\circ}C$.)

Основные результаты таковы:

1. При взаимодействии эритроцитов с ГК полоса $Sore$ претерпевала коротковолновой сдвиг для эритроцитов, выделенных из крови гуся и морской свинки. Для эритроцитов петуха сдвиг отсутствовал,

2. При взаимодействии эритроцитов морской свинки с образцами ГК разных фракций было установлено, что коротковолновой сдвиг зависит от вида образца ГК.

Т.о., заключаем, что деформация клеток эритроцитов при взаимодействии с макромолекулами ГК зависит как от конкретного вида эритроцита, так и от химической природы ГК.

Литература

1. А.М.Chernysh, Е.К.Kozlova, V.V.Moroz, V.A.Sergunova. Nonlinear local deformations of red blood cell membranes. General Reanimatology, 2018,14(1),29-39.

Полимерные композиты с насыщенным наночастицами приповерхностным слоем: методы получения и характеристики

*Лебедев О.В.^{1,2}, Яблоков М.Ю.¹, Голубев Е.К.¹, Куркин Т.С.¹, Гончарук Г.П.¹,
Озерин А.Н.¹*

1. Институт Синтетических Полимерных Материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

2. Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный

В данной работе исследовалось явление миграции наночастиц наполнителя на поверхность расплава полимерного композита. Была изучена природа эффекта, а также были разработаны методы его диагностики. Результаты работы позволили контролируемо получить материалы со свойствами поверхностного слоя, резко отличающимися от их объемных свойств. Такого рода композитные материалы классифицируются как градиентные композиты, в последние годы привлекающие большое внимание исследовательского сообщества и промышленности.

Для экспериментального исследования процесса миграции наноразмерных частиц были подготовлены образцы композитов на основе полимерной матрицы различных типов (полипропилен, полиэтилен, полистирол и т.д.) и углеродных наночастиц различной формы и структуры. Смешение компонентов проводили в расплаве полимера для широкого диапазона значений концентраций наполнителя ниже и выше порога перколяции, определенного для каждой пары матрица/наполнитель.

Для контроля в режиме реального времени процесса миграции частиц наполнителя на поверхность расплава композита проводились измерения электропроводности образцов. В ходе измерений было обнаружено монотонное увеличение электропроводности материала с течением времени, наблюдаемое для каждой комбинации матрица/наполнитель. Были проведен анализ влияния геометрии наполнителя на характерные времена изменения электропроводности, а также были исследованы зависимости динамики процесса от температуры расплава. Параллельно было осуществлено численное моделирование миграции нанотрубок с использованием методов молекулярной динамики для различных значений параметров моделирования, таких как значения силы взаимодействия между наночастицами и стенками, температура, содержание наночастиц и т.д.

Удаление тонкого слоя (<10 мкм) с поверхности охлажденных композитных образцов продемонстрировало, что высокая проводимость обеспечивается в композите приповерхностным слоем, обогащенным наночастицами в процессе отжига, что также было подтверждено трибологическими испытаниями и отдельным измерением объемной и поверхностной составляющей электропроводности расплавов композитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19112.

Кластерные модели ксенотима YPO_4 и ферсмита $CaNb_2O_6$

Ломачук Ю.В., Мальцев Д.А., Мосягин Н.С., Скрипников Л.В., Титов А.В.
Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт»,
Гатчина

Использование потенциалов встраивания кластера в кристалл (ПВКК) позволяет проводить с высокой точностью расчёты свойств «атомов в соединении», таких как химические сдвиги (ХС) рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС) в эффективном кристаллическом окружении. Использование метода ПВКК особенно актуально для изучения химического состояния (электронной конфигурации) примесных тяжёлых d- и f-элементов в кристаллах, для которых не существует надежных методов расчета, учитывающих периодическую структуру соединения. К числу таких кристаллов относятся танталониобаты, ксенотим YPO_4 и др., которые рассматриваются в литературе как природные «матрицы» для иммобилизации (захоронения) высокоактивных ядерных отходов, в первую очередь актинидов.

Для квантово-механического расчета состояний указанных примесей в кристаллах необходимо построение кластерных моделей. В настоящей работе на примере ксенотима YPO_4 и ферсмита $CaNb_2O_6$ показана возможность построения ППВК при помощи разделения кластера на три области – основной кластер – электроны атомов, входящих в эту область включаются в расчет явным образом, кроме электронов на самых внутренних оболочках тяжелых атомов, которые моделируются введением релятивистских потенциалов остова для соответствующих атомов [1, 2]; слой катионов Y^{+3}_{22} ближнего окружения – ионы, входящие в эту область, моделируются с использованием 0-электронных релятивистских потенциалов остова и дополнительных электростатических зарядов на ядрах атомов; параметры этих потенциалов вычисляются из результатов расчетов периодической структуры кристалла; слой анионов O^{2-}_{104} ближнего окружения моделируется электростатическими зарядами на ядрах атомов.

Дополнительные заряды катионов и анионов рассматриваются как параметры потенциала встраивания в кристалл, конкретный вид потенциала определяется из условия минимума средней силы, действующей на атомы основного кластера.

Для построенной модели ксенотима вычислены длины связей Y-O и P-O, а также частоты собственных колебаний системы, проведено сопоставление с экспериментальными данными. С использованием данной модели вычислены свойства ионов U, Th в ксенотиме. Приведены распределения электронной и спиновой плотностей в окрестности примесных ионов и результаты расчетов химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров относительно соответствующих свободных ионов для определения их состояния в ксенотиме [3]. Получены значения химических сдвигов РЭС для атома Nb в ферсмите относительно нейтрального атома. Показано, что ионные состояния X^{3+} энергетически более выгодны, чем X^{4+} ($X=Th, U, \Delta E \sim 5$ эВ) в ксенотиме.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00225. Расчеты проведены с использованием оборудования центра общего доступа ПИК НИЦ КИ ПИЯФ.

1. Titov A.V., Mosyagin N.S. // Int. J. QuantumChem. 1999.V. 71. N. 5. P. 359–401.
2. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Skripnikov L.V., Titov A.V. // Int. J. QuantumChem. 2016. V. 116. N. 4. P. 301-315.
3. A.V. Titov, Yu.V. Lomachuk, L.V. Skripnikov// Phys. Rev. A, 90, 052522 (2014)

Многочастотная ЯМР спектроскопия как эффективный инструмент исследования гетероспиновых комплексов в растворах

Фишман Н.Н.^{1,2}, Лукзен Н.Н.^{1,2}, Иванов К.Л.^{1,2}, Еделева М.В.³, Фокин С.В.¹, Романенко Г.В.¹, Овчаренко В.И.¹

- 1.Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск
- 2.Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск
- 3.Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Мы сообщаем о исследовании методом многочастотной ЯМР спектроскопии гетероспиновых комплексов $[\text{Eu}(\text{SQ})_3\text{Ln}]$, где SQ представляет собой 3,6-ди(трет-бутил) -1,2-семихинон, L -тетрагидрофуран (THF), пиридин (Py) или дипиридил (Dipy) и n - количество диамагнитных лигандов. Многочастотные ЯМР-эксперименты позволили нам определить эффективный парамагнитный сдвиг лигандов (L = THF или Py) и константу химического равновесия для $[\text{Eu}(\text{SQ})_3(\text{THF})_2]$. Кроме того, был обнаружен сильный магнитный эффект в уширении линий ЯМР тетрагидрофурана, особенно широкие линии ЯМР были наблюдаемы для случая высокопольного ЯМР. Мы объясняем этот эффект уширением при быстром спектральном обмене, когда спектр ЯМР представляет собой однородно уширенную линию с шириной, пропорциональной квадрату разности частот ЯМР свободной и связанной формы L, поэтому ширина линии сильно увеличивается с магнитным полем. Данное уширение позволяет определить также кинетический параметр, такой как время обмена между свободной и связанной формами. Сильное уширение линий THF позволяет использовать комплекс $[\text{Eu}(\text{SQ})_3(\text{THF})_2]$ как эффективный ЯМР-шифт реагент, который не только смещает нежелательные линии ЯМР тетрагидрофурана, но также уширяет их, особенно в экспериментах по ЯМР в сильных полях. Мы также обнаружили, что $[\text{Eu}(\text{SQ})_3\text{Dipy}]$ является термодинамически стабильным комплексом, следовательно, можно изучать $[\text{Eu}(\text{SQ})_3\text{Dipy}]$ в растворе без особых мер предосторожности. Нами также получена рентгеновская структура кристаллов $[\text{Eu}(\text{SQ})_3\text{Dipy}] \cdot \text{C}_6\text{D}_6$, которые были выращены непосредственно в ампуле ЯМР. Таким образом, многочастотные ЯМР исследования гетероспиновых

соединений не только обеспечивают нахождение термодинамических и кинетических данных для гетероспиновых соединений, но также могут быть полезным для рационального дизайна стабильных гетероспиновых комплексов и также для оптимизации синтетических подходов.

Фликкер-шум в структурно-неупорядоченных полупроводниках

Маковийчук М.И.

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

В единственном общем подходе к объяснению фликкер-шума в структурно-неупорядоченных полупроводниках, против которого в настоящее время нет прямых возражений, предполагается, что в полупроводниках происходят разнообразные релаксационные процессы с широким спектром времен релаксации τ , охватывающим много порядков изменения τ . Эти процессы связаны, например, с кинетикой дефектов, т.е. в конце концов – с неупорядоченностью твердых тел.

Естественным продолжением экспериментальных исследований механизмов фликкер-шума является точно дозируемая генерация различного типа дефектов в полупроводнике с последующим исследованием кинетики фликкер-шумовых процессов при их миграции и взаимодействии с примесями и друг с другом, т.е. при образовании и распаде комплексов типа дефект-примесь или дефект-дефект. Для создания этих дефектов наиболее эффективным с точки зрения управляемости процесса и точности дозирования примеси, внедряемой в полупроводниковую мишень, является метод ионной имплантации, который позволяет получать практически все известные для полупроводников типы дефектов.

Выполнение систематических экспериментальных и теоретических исследований дефекто- и шумообразования в структурно-неупорядоченных полупроводниковых системах, формируемых методом ионной имплантации позволит установить фундаментальные закономерности фликкер-шумовых процессов в таких системах.

Решение поставленных задач призвано обеспечить создание научной базы для широкого и эффективного применения фликкер-шумовых методов анализа в современной электронике.

На настоящее время разработан новый исследовательский метод для диагностики ионно-имплантированных структур микро- и наноэлектроники – дефектно-примесная фликкер-шумовая спектроскопия структурно-неупорядоченных полупроводников.

Разработаны физические основы методического варианта фликкер-шумовой спектроскопии – адсорбционно-десорбционная фликкер-шумовая спектроскопия, которая предлагается в качестве высокочувствительного метода изучения поверхностных явлений в газочувствительных структурах.

Физико-химические и каталитические особенности многофункциональных пористых металлоорганических цеолитоподобных материалов

Маркова Е.Б., Шляхова М.В., Копылов В.В.
Российский университет дружбы народов, Москва.

На сегодняшний день все чаще и чаще поднимается вопрос об экологии и окружающей среде. Весь мир стремится перейти на безотходное топливо, на менее энергоемкую промышленность, при которой производство веществ будет проводиться в наиболее мягких условиях, а главное, более экономичное и экологичное. Появилась потребность адсорбентах и катализаторах. Наиболее перспективными в этих областях являются каркасные структуры органического и неорганического происхождения.

Были синтезированы цеолитные железосодержащие структуры ZSM-5(Fe) и MOF(Fe) с линкером 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (BTC).

Полученные структуры были исследованы методами РФА, РЭМ, ИК-спектроскопией, низкотемпературной адсорбцией паров азота при 77 К, а также была проведена каталитическая низкотемпературная реакция крекинга пропана синтезированных образцах.

Полученные образцы представляют собой однофазные системы с сформированной кристаллической решеткой (рисунок 1).

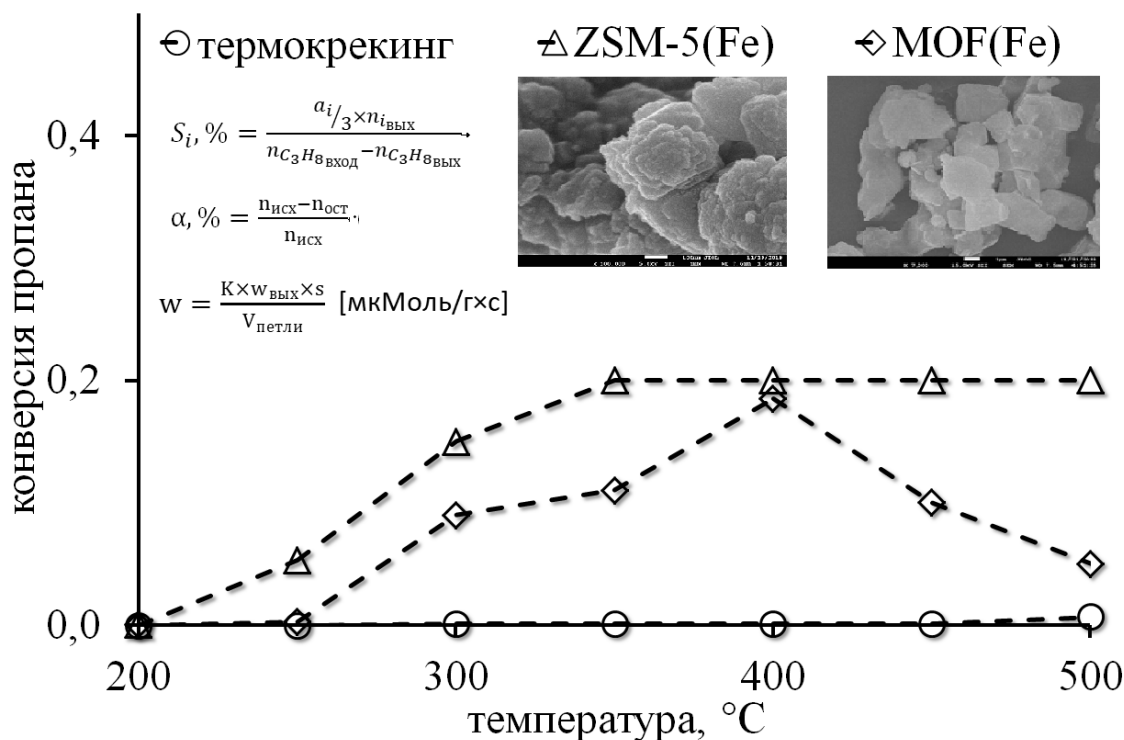


Рисунок 1. Особенности протекания процесса низкотемпературного крекинга пропана на каталитических системах ZSM-5(Fe), MOF(Fe)

Установлено, что в низкотемпературной области крекинга пропана как структуры органического и неорганического происхождения проявляют устойчивую каталитическую активность.

Спектроскопия электронных возбуждённых состояний и механизмы диссоциации, горения, многоступенчатой триплет-триплетной ионизации и ион-радикальной рекомбинации многоатомных N-,O-,S-соединений углеводородов в самосогласованном поле при лазерной УФ-накачке

Обухов А.Е.

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны Российской Федерации»,
Москва

Для решения химмотологических задач, направленных на увеличение эффективности применения многоатомных соединений в качестве: добавок, присадок и маркерующих агентов для топлив, горючих и смазочных масел и специальных жидкостей, применяемых в технике для Вооружённых сил Российской Федерации (ВС РФ), методами атомно-молекулярной идентификации: рефракции, фурье-ИК, СКРС, ЯМР ^1H и ^{13}C , ЭПР, УФ-поглощения и люминесценции [1], а также методами квантовой химии ЛКАО-МО ССП расширенное-КВ ЧПДП/С изучены строение и спектральные свойства при детонационном горении в полных спектрах электронных синглетных и триплетных (дублетных и квартетных) возбуждённых состояниях ($S^*_i T_j D^*_n Q_m E I E x S t$) («элементарный акт») в самосогласованном электромагнитном поле неразрывной плазмы при УФ-лазерной накачке (рис.1 [1]).

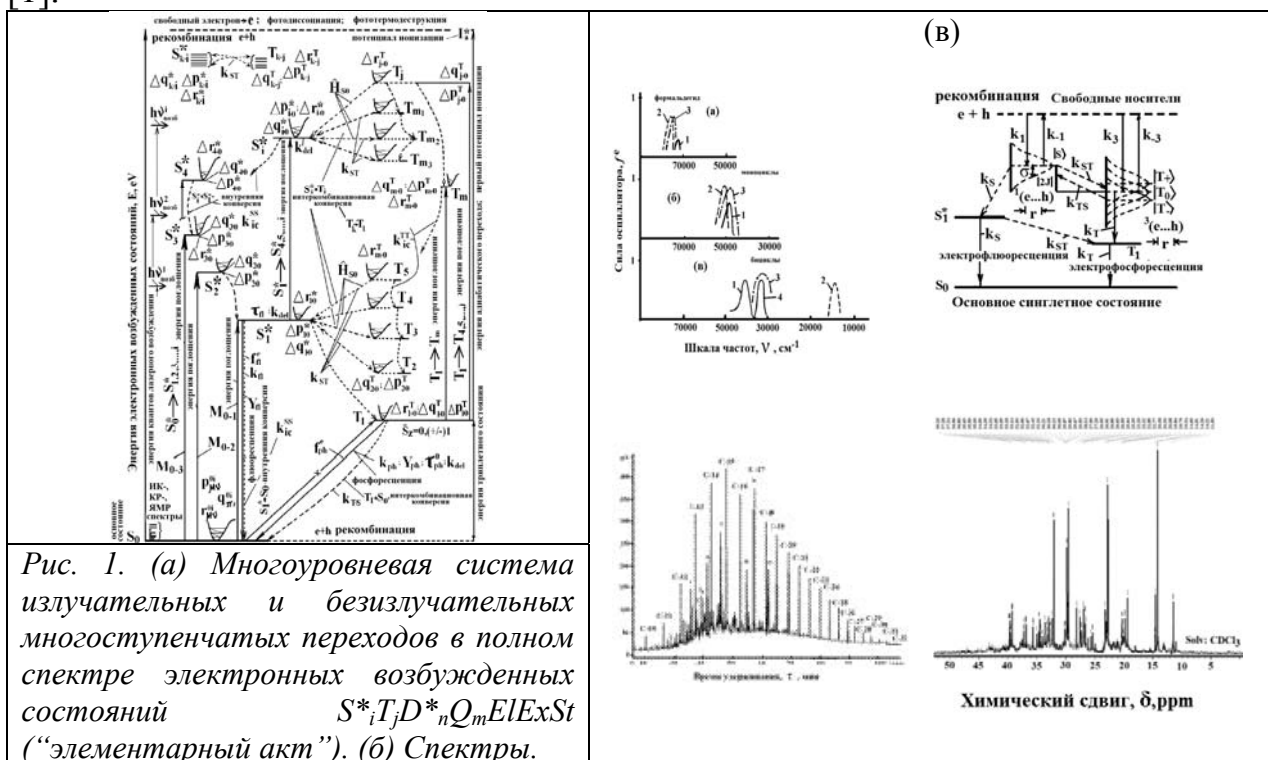
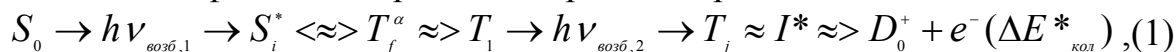


Рис. 1. (а) Многоуровневая система излучательных и безизлучательных многоступенчатых переходов в полном спектре электронных возбужденных состояний $S^*_i T_j D^*_n Q_m E I E x S t$ (“элементарный акт”). (б) Спектры.

Схема многофотонных процессов при монохроматической накачке:



1.А.Е. Обухов, *Опт. и спектр.*, 124, № 5, 662 – 668, (2018).

Анализ структурных особенностей и их влияния на магнитный отклик включений антимонида марганца в париленовой матрице

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, Дмитряков П.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

Большая часть исследований магнитных композитов сфокусирована на поиске материальных систем, подходящих для использования в спинтронных устройствах, что подразумевает наличие в них не только высокотемпературного ферромагнитного состояния, но и спиновой поляризации носителей заряда. Это определяется, в основном, материалом магнитных включений. Однако, для конкретных приложений крайне важным является материал матрицы. Использование полимерной матрицы может позволить создавать не только гибкие функциональные устройства, но и использовать хорошо масштабируемые технологии их производства.

В работе исследовались пленки поли-*p*-ксилилена (ППК, парилен) с включениями MnSb, синтезированные методом газофазной полимеризации на поверхности. Уменьшение доли фüllера сопровождается уменьшением критического угла рентгеновского отражения пленок, свидетельствующим об уменьшении их интегральной плотности, а также появлением следов кристаллической фазы ППК. Данные рентгеновской дифракции указывают на наличие нанокристаллитов MnSb, размер которых уменьшается при увеличении доли ППК. С помощью электронной микроскопии показано, что исследуемые пленки, толщиной 100-300 нм, не содержат крупномасштабных неоднородностей, что указывает на равномерное распределение включений MnSb в пленке. Спектры комбинационного рассеяния света для исследуемых образцов содержат несколько пиков, характерных для MnSb, а также пики, предположительно, связанные с поверхностными оксидами, и серию пиков от матрицы ППК. Исследуемые пленки оказываются ферромагнитными при комнатной температуре. В рамках дополнительных исследований была оценена температура Кюри данных пленок, которая оказалась близка к значениям для объемного MnSb. Однако, неоднозначная корреляция намагниченности и коэрцитивной силы данных пленок, указывает на влияние дополнительных факторов (не только размерного) на формирование магнитного отклика в системе ППК-MnSb.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-20240). Исследования проведены на оборудовании РЦ «Электрофизика» и «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт».

Структура и детали оптического отклика тонкопленочных композитов поли-п-ксилилен - PbTe

Овешников Л.Н.^{1,2}, Несмелов А.А.¹, Завьялов С.А.¹, 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. 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

Исторически, одни из первых светочувствительных элементов были созданы на основе халькогенидов свинца. При этом, особенности зонной структуры данного семейства материалов, определяющие их оптические свойства, были надежно интерпретированы заметно позже. Но даже сейчас халькогениды свинца остаются одними из наиболее перспективных материалов в данной области. В частности, из-за довольно широких возможностей управления энергетическим спектром такой системы.

В работе исследовались структура и её корреляция с оптическими свойствами пленок композитов поли-п-ксилилен (ППК) - PbTe. Образцы синтезировались методом газофазной полимеризации на кремниевых и кварцевых подложках. Добавление ППК приводит к заметному падению интенсивности дифракционных пиков PbTe в исследуемых пленках. Анализ формы пиков указывает на то, что характерные размеры включений оказываются порядка нескольких нанометров. Кроме того, при большем содержании ППК матрица оказывается частично кристаллической, о чем свидетельствует появление соответствующего дифракционного пика. Такая вариация состава пленок также сопровождается уменьшением их интегральной плотности, оцененной по критическому углу рентгеновского отражения. При этом, композиционная зависимость морфологии поверхности данных пленок оказывается весьма неоднозначной. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых пленок содержат характерные для PbTe полосы. Увеличение доли ППК приводит к появлению набора полос, связанных с матрицей, а также к подавлению полос PbTe. Аналогичные тенденции наблюдаются для образцов, выращенных на разных подложках. Исследования оптического поглощения пленок ППК-PbTe выявили немонотонную зависимость формы спектров, а также характеристических энергий, от композиции образца. При этом, наблюдается отчетливый синий сдвиг края поглощения, относительно объемного материала. Образцы обладают заметной амплитудой фотопроводимости, которая характеризуется большими временами насыщения и релаксации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-33-20240 и № 18-03-00582). Исследования проведены на оборудовании РЦ «Электрофизика» и «Нанозонд» НИЦ «Курчатовский институт».

Окислительный крекинг смесей этана и этилена

*Озерский А.В.^{1,2}, Старостин А.Д.^{1,3}, Зимин Я.С.^{1,2}, Никитин А.В.^{1,2},
Арутюнов В.С.^{1,2}.*

1. ИПХФ РАН, г. Черногоровка
2. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
3. ФФХИ МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

На нефтеперерабатывающих предприятиях в качестве побочных продуктов образуются нефтезаводские газы (НЗГ), преимущественно состоящие из углеводородов C_1 - C_4 , H_2 , и этилена. Вовлечение НЗГ в промышленную переработку затруднено из-за сложности их разделения. Селективный окислительный крекинг углеводородов C_{2+} может стать первой стадией перспективного способа переработки НЗГ в ценные нефтехимические продукты [1]. Окислительный крекинг протекает в диапазоне температур 500 – 750 °С, соотношении топливо/кислород выше предела воспламенения. Основными продуктами являются C_2H_4 , CO , H_2 и CH_4 [2].

Однако в составе НЗГ может присутствовать большое количество этилена, поэтому в данной работе экспериментально исследовалась скорость окислительного крекинга этана с добавками этилена. Было показано взаимное ингибирование окисления этана и этилена при совместном окислительном крекинге этан-этиленовых смесей, которое приводило к существенному увеличению температуры процесса.

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

Литература.

1. Патент 2688932 (РФ)
2. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю. // Успехи химии. 2017, Т.86. №1. С.47 – 74.

Изучение структуры и ламинарной скорости горения пламен предварительно перемешанных смесей муравьиной кислоты с O_2 и Ar

Осипова К.Н.^{1,2}, Сарати С.М.³, Коробейничев О.П.¹, Шмаков А.Г.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. KAUST, Тувал

Водород является перспективным экологичным топливом, однако на сегодняшний день существуют определенные сложности, связанные с его использованием, хранением и транспортировкой. Одним из возможных решений этой проблемы является использование носителей водорода, например, таких как муравьиная кислота ($HCOOH$). В отличие от водорода, упомянутые выше проблемы для муравьиной кислоты уже решены. Однако для научного обоснования перспективности применения $HCOOH$ в качестве

топлива необходимо детальное исследование процессов ее горения. Целью данной работы является получение новых данных по структуре и скорости распространения пламен HCOOH.

Структура пламени стехиометрической смеси HCOOH/O₂/Ar исследовалась методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом. Пламя было стабилизировано на плоской горелке при P=1 атм, температура горелки составляла 368К. Для измерения температуры использовались тонкие термопары Pt/ Pt 10% Rh. Ламинарная скорость распространения пламени HCOOH/O₂/N₂ измерялась при начальной температуре смеси 373К и 423К с использованием метода баланса теплового потока. Коэффициент избытка топлива изменялся в диапазоне 0.5-1.5, отношение O₂/N₂=3/7. Для численного моделирования был использован модуль PREMIX из программного пакета CHEMKIN PRO. Для моделирования использовались три механизма окисления муравьиной кислоты: Glarborg et al [1], Konnov et al [2] и обновленная версия Aramco 2.0 [3].

Полученные результаты показали, что профили мольных долей реагентов и основных продуктов горения хорошо описываются всеми механизмами. Основные расхождения наблюдаются для CH₂O, для которого механизм [1] предсказывает пиковое значение на 5 порядков ниже, чем в эксперименте, в то время как механизм [3] дает наиболее близкий результат. В случае ламинарной скорости горения, механизм [2] предсказывает значения в 3 раза выше экспериментальных. Механизм [1] лучше согласуется с измерениями скорости пламени, однако в области богатых пламени все же дает более высокую скорость горения. Использование механизма [3] позволяет добиться несколько лучшего согласия расчетов скорости горения с экспериментом.

[1] P. Marshall, P. Glarborg, Proc. Combust. Inst. 35 (2015) 153–160

[2] M. Christensen, A.A. Konnov, Combust. Flame 170 (2016) 12–29

[3] S. Mani Sarathy et al, Energy Fuels 34(6) (2020) 7564-7572

Наноструктуры на основе трехлепестковых макрогетероциклов

Пахомов Г.Л.^{1,2}, Травкин В.В.², Стужин П.А.,¹ Ковкова У.П.¹

1. ИФМ РАН, Нижний Новгород

2. ИГХТУ, Иваново

Типичными представителями макрогетероциклических соединений являются природные порфириноиды (хлорофиллы, протогемы) и промышленные пигменты-фталоцианины. Их фотофизические и электрохимические свойства во многом определяет полисопряженный четырехлепестковый макроцикл из С и N атомов, в центре которого может быть координирован атом металла. Однако существуют и их аналоги с сокращенным, трехлепестковым макроциклом – субпорфирины [1]. В них единственно возможным центральным атомом в конусообразном молекулярном скелете будет бор, и это

приводит к интересным особенностям внутри- и надмолекулярных свойств этих соединений.

Недавно нами был синтезирован ряд новых субпорфириноидов с различной периферией макроцикла [2]. Некоторые из них демонстрируют коэффициенты экстинкции, термическую и химическую стабильность не уступающие классическим незамещенным субфталоцианиновым пигментам. Соответственно, их можно применять для изготовления молекулярных полупроводниковых слоев методом термического испарения в вакууме и/или интегрировать в сложные многокомпонентные гибридные органико-неорганические нано(гетеро-) структуры [3].

В ходе работы были получены прототипы тонкопленочных многослойных фотовольтаических ячеек, где в качестве фотоабсорберов использовались различные производные субфталоцианина хлорида бора с модифицированной периферией лиганда: фтор-заместителями в бензольных кольцах либо пиразиновыми кольцами вместо бензольных. Изучена морфология слоев-фотоабсорберов и контактирующих молекулярных и неорганических слоев. Измерены темновые и световые вольтамперные характеристики и рассчитаны основные параметры фотопреобразования.

В докладе обсуждаются схемы фотовольтаического преобразователя, способы формирования (структурирования) активного молекулярного или гибридного гетероперехода, достоинства и недостатки использованных субпорфириноидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №17-13-01522.

[1] D. Prasannan, M Ravikanth, *Coord. Chem. Rev.* 407 (2020) 213172

[2] P.A. Stuzhin, I.A. Skvortsov *et al.*, *Dyes Pigments* 162 (2019) 888-897

[3] P.A. Yunin, V.V. Travkin *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145645

Взаимодействие плоских и сферических ударных волн со слоями пулеулавливающего материала

*Медведев С.П.¹, Андержанов Э.К.¹, Гук И.В.², Иванцов А.Н.¹, Михайлин А.И.²,
Помазов В.С.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

Экспериментальным путем выявлены закономерности взаимодействия плоских и сферических ударных волн с жесткой стенкой, покрытой слоями пулеулавливающего нетканого материала из арамидных волокон (ПУМ). Плоские ударные волны генерировались в вертикальной ударной трубе длиной 1.5 м внутренним диаметром 54 мм. При этом исследуемые слои помещались на торце трубы и подвергались воздействию отраженной ударной волны. Для моделирования сферических ударных волн использовалась коническая ударная труба с углом раствора 14° и открытой с торца конической камерой низкого давления длиной 2 м. Слои размещались вдоль образующей конуса и, таким

образом, исследовалось их взаимодействия с проходящей ударной волной. Показано, что параметры ударно-волновой нагрузки, передаваемой через слой ПУМ зависят от интенсивности воздушной ударной волны и ее профиля давления. Аналогично покрытиям из насыпной среды (песка) и пенополиуретана, при относительно небольшой толщине исследуемого материала в профиле давления на жесткой подложке присутствует импульсная составляющая, амплитуда которой может в 2 раза превышать давление в ударной волне в отсутствие покрытия. Сравнительный анализ показал, что ПУМ является более эффективным материалом для снижения импульсных ударно-волновых нагрузок, чем пенополиуретан. Учет выявленных закономерностей необходим при проектировании систем защиты от фугасного действия взрыва.

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

Численное моделирование самовоспламенения и горения продуктов пиролиза полипропилена и автомобильных шин

*Агафонов Г.Л.¹, Андержанов Э.К.¹, Брыков Н.А.², Медведев С.П.¹,
Михалкин В.Н.¹, Петров С.К.², Тереза А.М.¹, Хомик С.В.¹, Чернышов М.В.²*

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

2.БГТУ "ВОЕНМЕХ", Санкт-Петербург

Одним из перспективных направлений утилизация продуктов пиролиза полимер и каучук содержащих отходов является их детонационное сжигание. В результате предполагается получать мелкие фрагменты химических соединений малой атомности. Для выяснения детонационной способности газообразных продуктов пиролиза полипропилена (ПП) и автомобильных шин (АШ) были проведены численные расчеты задержек воспламенения τ и нормальной скорости пламени u_n для их смесей с кислородом. Из литературы установлено, что состав газообразных продуктов пиролиза ПП и АШ практически одинаков по химическим компонентам и отличается только по доле их содержания. Расчеты проводились с использованием программного пакета CHEMKIN со стехиометрическими смесями при начальном атмосферном давлении в диапазоне температуры 800К – 2000 К. Установлено, что температурные зависимости τ и u_n оказались близки для исследуемых смесей ПП и АШ. На основе данного результата в рамках численного моделирования показано, что при разработке экспериментального стенда детонационного сжигания можно заменить продукты пиролиза ПП и АШ на смеси пропан/воздух или метан/водород/воздух.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития Российского научно-технического комплекса на период 2014-2020»; грант № 075-15-2019-1843, идентификатор проекта RFMEFI60719X0307.

Высокоэнергетическое воздействие частиц на свойства металлической преграды

Петров Е.В., Серолян С.А., Ноняк Д.В.
ИСМАН, Черноголовка

В настоящее время особый интерес представляют исследования в области технологий по созданию материалов с новыми свойствами путем совмещения высокоэнергетической обработки и введения легирующих добавок в объем материала. Получение материалов с помощью высокоэнергетического воздействия на микро- и наноструктуру позволяет достигать высоких прочностных и перспективных свойств у материалов.

Одним из таких методов является метод воздействия на металлы потока высокоскоростных частиц в режиме сверхглубокого проникания. Природа данного явления до сих пор исследователями не объяснена. Структурные и фазовые изменения в металлических материалах и сплавах, после воздействия потоком частиц, складываются из действия ударных волн при соударении с поверхностью преграды и воздействия частиц порошка с поверхностным слоем преграды и представляют интерес при решении, как прикладных задач, так и фундаментальных проблем. К первому типу задач относятся исследования по упрочнению и нанесению покрытий на поверхность материалов. Ко второму типу задач относится изучение процесса воздействия частиц порошка с поверхностью преграды.

При высокоэнергетическом воздействии потока частиц на металлическую преграду наибольшая часть частиц порошка остается на поверхности преграды, формируя неравномерное по толщине покрытие от 10 до 50 мкм, в котором могут наблюдаться микропоры и образовываться переходная зона. Металлографический анализ микроструктуры полученных образцов после соударения высокоскоростным потоком частиц показал, что ударно-волновое нагружение частицами порошков приводит к измельчению, сплющиванию и вытягиванию зерен феррита и перлита в приповерхностном слое в инструментальной стали У8.

Исследование распределения микротвердости поверхностного слоя исследуемой преграды показало, что микротвердость максимально увеличивается в приповерхностном слое на глубине 2–6 мм по сравнению с исходной микротвердостью преграды. Затем значения микротвердости снижаются по мере удаления от поверхности и на глубине примерно 15–20 мм равны значениям исходной микротвердости преграды. Такое распределение микротвердости по глубине преграды объясняется уменьшением воздействия ударной волны, продуктов детонации и частиц порошков на свойства исследуемого материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00553 а

Технология газификации в режиме сверхадиабатического фильтрационного горения для переработки ТКО

Глазов С.В., Полянчик Е.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Газификация отходов с использованием сверхадиабатических режимов фильтрационного горения (ФГ) имеет ряд преимуществ. Основные: фильтрация газа через топливо обеспечивает условия для удержания пыли и нейтрализации кислотных газов, пребывание золы в токе горячего воздуха обеспечивает полное окисление органических веществ. Рассмотрение газификации кокса в зависимости от соотношения углерода и золы и водяного пара в газе-окислителе показало, что добавление к топливу твердого инертного теплоносителя повышает КПД. Обратный кусковой материал обеспечивает рекуперацию тепла и равномерное распределение потока газа по сечению реактора. Химический (cold gas) КПД газификации более 90% был подтвержден в лабораторных испытаниях. Это позволило построить установку промышленного масштаба ($\varnothing 1500$ мм). Испытания подтвердили эффективность газификации и высокие экологические показатели процесса. Нормативы для оксида углерода, сажи, хлористого водорода и фтористого водорода были соблюдены без какой-либо очистки газа, ограничения для пыли и тяжелых металлов, оксидов серы и диоксинов слабо превышены, дымовой газ требует лишь незначительной очистки. Однако проявились ограничения, связанные с механической неустойчивостью процесса. С кусковым/брикетированным топливом процесс протекал штатно, с реальными ТКО развивалась неустойчивость фронта горения и прогару с одной стороны.

Это подтолкнуло к разработке наклонного вращающегося реактора, который позволил совместить перемешивание топлива, как во вращающейся печи, и плотный слой с эффективным межфазным теплообменом, типичный для шахтной печи. Вращение на 2-3 об/мин. обеспечило идеальную стабилизацию фронта ФГ. Испытания промышленного прототипа наклонного вращающегося газогенератора ГТТ-9 были проведены в 2019 г. Газифицировали хвосты сортировки ТКО Москвы после аэробного компостирования. Влажность топлива $\sim 35\%$, зольность $\sim 35\%$ TS. Подтверждена устойчивость зоны горения на рабочем диаметре 1500 мм. Получаемый генераторный газ имел состав (% об.).

CO_2 (17.0); Ar (0.7); N_2 (62.5); CO (8.8); C_2H_4 (0.7); CH_4 (1.8); H_2 (8.5)

Кроме того, генераторный газ содержал водяной пар и пиролизные смолы. Газ устойчиво сгорал в вихревой горелке. Содержание ПХДД/ПХДФ в дымовом газе (без газоочистки!) составило 18.4 пг/м^3 TEQ при предельном нормативе 100 пг/м^3 . Содержание диоксинов в золе составило 28.6 мг/кг (норматив для почвы населенных мест 50 мг/кг).

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3 (тема 0089-2019-0018).

Динамика гибели клеток HeLa *in vitro* при фотодинамическом воздействии с помощью эндогенного PpIX, индуцированного 5-ALA

*Семенова И.В.¹, Горбенко Д.А.^{1,2}, Белашов А.В.¹, Васютинский О.С.¹,
Беляева Т.Н.³, Корнилова Е.С.³, Литвинов И.К.³*

1. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург
2. Университет ИТМО, С-Петербург
3. Институт цитологии РАН, С-Петербург

В работе проведено исследование реакции клеток постоянной клеточной линии HeLa на фотодинамическое воздействие с использованием эндогенно образованного протопорфирина IX (PpIX) в качестве фотосенсибилизатора и при разных дозах облучения. PpIX синтезировался в клетках при аккумуляции 5-аминолевулиновой кислоты (5-ALA, препарат Аласенс). Накопление PpIX контролировалось по интенсивности его сигнала флуоресценции с регистрацией на конфокальном флуоресцентном микроскопе. Максимальное накопление PpIX в клетках достигалось при их инкубировании в культуральной среде, содержащей 5-ALA в концентрации 100 мкг/мл, в течение 3 часов.

Фотодинамическое воздействие осуществлялось при облучении клеток лазером на длине волны 405 нм. Динамика гибели клеток исследовалась с помощью цифровой голографической томографии. Как известно, голографические методы являются неинвазивными и не требуют применения красителей или каких-либо других дополнительных реагентов, что позволяет осуществлять наблюдение образцов живых клеток в течение длительного времени. Мониторинг клеточных образцов в голографическом томографическом микроскопе проводился до облучения и в течение 2 часов после него с шагом в 10 мин. Полученные трехмерные распределения показателя преломления позволили получить данные о семи морфологических параметрах клеток, в том числе их объеме, сухой массе, площади проекции, высоте и пр. Статистическая обработка данных по 50 клеткам в каждом образце позволила выявить особенности изменения этих параметров, характерные для разных механизмов гибели клеток. Было показано, что при дозе облучения 75 мВт/см² происходит фотохимически опосредованная гибель опухолевых клеток путем некроза. Наблюдалось значительное уменьшение средней высоты клетки и увеличение ее площади проекции, что связано с разрывом мембраны и вытеканием внутриклеточной среды наружу. При уменьшении дозы до 50 мВт/см² преобладающим механизмом гибели становился апоптоз. При этом на трехмерных распределениях показателя преломления наблюдались внутриклеточные изменения, характерные для митоптоза.

Полученные результаты и разработанные методики могут быть использованы при разработке протоколов фотодинамической терапии и диагностики.

Полимерные структуры для доставки и управляемого высвобождения доксорубицина на основе производных резорцинарен

Сергеева Т.Ю.¹, Низамеев И.Р.^{1,2}, Кадиров М.К.¹, Сапунова А.С.¹,
Волошина А.Д.¹, Зиганшина А.Ю.^{1,3}, Антипин И.С.^{1,3}

1. Институт органической и физической химии им. А.М. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань
2. Казанский национальный технический университет, Казань
3. Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

Адресная доставка и управляемое высвобождение лекарственных веществ – перспективная задача в области создания и исследования наноструктур. Одним из областей медицины, где актуальна данная цель, является лечение онкологических заболеваний. Известно большое количество эффективных препаратов, которые нарушают развитие истинных опухолей (рак, саркома и др.) и гемобластозов – Доксорубицин, Цисплатин, Фторурацил и др. Однако эти препараты не обладают направленностью действия и очень токсичны для всего организма. Одним из путей уменьшения количества вводимого в организм препарата и понижения общей токсичности является внедрение субстрата в различные структуры, которые способствуют адресной доставке и управляемому высвобождению лекарства в целевой клетке.

В работе показаны примеры создания полимерных наноконтейнеров для направленной доставки доксорубицина в раковые клетки линии *M-Hela* на основе производных резорцинарен, функционализированных N-метилглюкаминовыми и сульфатопропилвиологеновыми группами. Полученные наноконтейнеры распадаются при повышенной кислотности или в присутствии избытка глутатиона с высвобождением инкапсулированного субстрата. При этом инкапсуляция в полимерные наноконтейнеры способствует повышенному клеточному проникновению доксорубицина в раковые клетки, что позволяет концентрировать лекарственное вещество в целевых тканях.

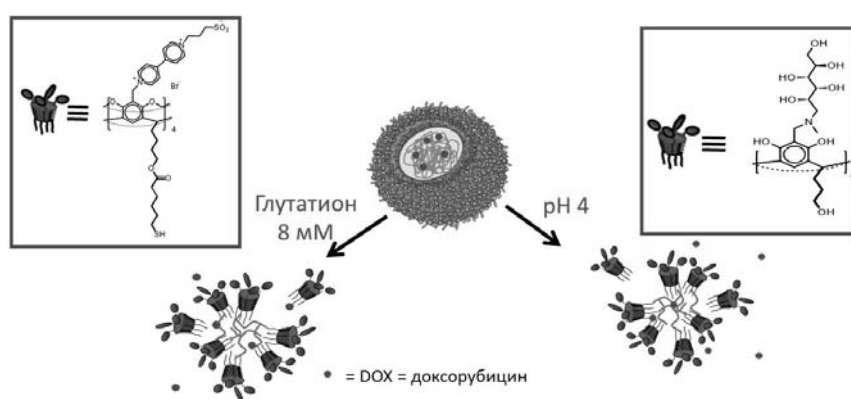


Рисунок 1. Схема распада полимерных наноконтейнеров с инкапсулированным доксорубицином.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-03-00429)

Катализаторы на основе смешанных $Mn_xCr_{3-x}O_4$ оксидов для паровой конверсии этанола

Смаль Е.А.^{1,2}, Симонов М.Н.^{1,2}, Кригер Т.А.^{1,2}, Рогов В.А.^{1,2}, Глазнева Т.С.^{1,2}, Сараев А.А.¹, Ищенко А.В.^{1,2}, Еремеев Н.Ф.¹, Садовская Е.М.^{1,2}, Садыков В.А.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

В последние десятилетия мировое сообщество проявляет повышенный интерес к развитию энергетики на основе возобновляемых источников энергии. Трансформация биотоплив в синтез-газ и водород рассматривается как одно из перспективных направлений в этой области, причём в качестве модельного топлива для исследований часто используют этанол, поскольку он является самым крупнотоннажным биотопливом. Важным качеством, которым должны обладать катализаторы паровой конверсии этанола (ПКЭ), является высокая подвижность кислорода носителя, который будет участвовать в газификации предшественников кокса и обеспечивать стабильность катализаторов против зауглероживания.

В данной работе в качестве катализаторов ПКЭ были исследованы смешанные Mn-Cr оксиды с нанесёнными металлами (Ni и Ru). Для приготовления носителей использовали метод Пекини, нанесение активных компонентов в количестве 2 вес.% проводили пропиткой оксидов по влагеёмкости. Образцы были прокалены при 500 и 900°C.

Согласно данным РФА, образцы содержат в своём составе несколько фаз, фаза кубической Mn-Cr шпинели появляется при содержании марганца 10-65 ат.%. Способность катализаторов к восстановлению была исследована методом H_2 -ТПВ. Нанесение Ru приводило к понижению температуры восстановления по сравнению с исходным оксидом на 40-80°C, что свидетельствует о сильном взаимодействии между нанесёнными металлами и носителем. Состояние поверхности образцов было исследовано методами РФЭС и ИК спектроскопии адсорбированного CO. Подвижность кислорода катализаторов была изучена с помощью изотопного обмена кислорода носителя с $C^{18}O_2$. Было показано, что увеличение содержания Mn приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода и к более высокому потреблению H_2 в ходе ТПВ.

Испытания в реакции ПКЭ показали, что наибольшую активность проявляет катализатор, который содержит в своём составе фазу кубической шпинели $MnCr_2O_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 16-13-00112.

Селективное лазерное плавление гидроксиапатита

*Титков А.И.¹, Булина Н.В.¹, Баев С.Г.², Макарова С.В.¹, Воробьев А.М.¹,
Бессмельцев В.П.², Ляхов Н.З.¹*

1. ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск
2. ИАиЭ СО РАН, г. Новосибирск

Гидроксиапатит – перспективный материал для создания биокерамических 3D скаффолдов, поскольку является основным минеральным компонентом зубных и костных тканей человека. В основе всех технологий 3D-печати изделий, имеющих пористую внутреннюю структуру, лежит послойное формирование изделия – послойная печать. Перспективным способом послойной 3D-печати является селективное лазерное плавление.

В ряде работ сообщалось о возможности печати скаффолдов из синтетического гидроксиапатита с использованием технологии селективного лазерного спекания. Было показано, что эта методика позволяет спекать апатитовые частицы без разложения и, таким образом, осуществлять послойную печать трехмерного изделия. О возможности плавления гидроксиапатита не сообщалось.

В данной работе показано, что при обработке порошка гидроксиапатита излучением CO₂-лазера, в зависимости от режима, можно производить как спекание порошка, так его плавление. Исследовано влияние мощности излучения, диаметра пятна лазера и скорости сканирования.

Установлено, что при обработке лазером мощностью 4 Вт и диаметром пятна 0.2 мм, меняя скорость сканирования, можно производить как спекание частиц порошка, так и осуществлять их плавление. В данном режиме обработки конгруэнтное плавление поверхностного слоя порошка гидроксиапатита начинается при скорости сканировании менее 600 мм/с. При скорости сканирования менее 100 мм/с наблюдается частичный развал структуры гидроксиапатита в следствии потери ОН-групп в результате слишком медленного перемещения луча. Уменьшение скорости сканирования приводит к увеличению времени экспозиции. Следовательно, длительность выдержки гидроксиапатита при температуре его плавления является определяющим фактором сохранности его кристаллической структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

Неорганические лазерно-активные жидкости, активированные Yb³⁺: синтез и свойства

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

С целью создания жидких активных сред лазеров с диодной накачкой соединения Yb(III) растворяли четырьмя способами в бинарных апротонных

растворителях $\text{SOCl}_2\text{-MCl}_x$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-MCl}_x$ и $\text{CCl}_4\text{-MCl}_x$ (M: Ga, Sb, Ti и Si). Для тестирования способов синтеза и методик определения характеристик растворов, активированных Yb^{3+} , при тех же условиях готовили и образцы растворов, активированных Nd^{3+} . Такой подход способствует минимизации систематических экспериментальных ошибок и установлению закономерностей изменения свойств.

Получены экспериментальные данные о растворимости соединений Yb(III) и спектрально-люминесцентных свойствах Yb^{3+} в неорганических апротонных растворителях. Рассмотрено влияние условий синтеза на штарковское расщепление основного и возбуждённого состояний Yb^{3+} , на спектрально-люминесцентные и лазерные характеристики жидких сред.

Найдены способы синтеза и изготовлены образцы устойчивых лазерно-активных жидкостей $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, $\text{SOCl}_2\text{-SbCl}_5\text{-Yb}^{3+}$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ и $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ с требуемыми концентрацией $[\text{Yb}^{3+}] > 0.1$ моль/л и квантовым выходом люминесценции Yb^{3+} $\eta > 0.5$.

Представлены спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ в жидких средах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ лазерного качества при разных значениях относительной инверсной населенности верхнего лазерного уровня Yb^{3+} в процессе диодной накачки. Достаточно большие сечения усиления в широкой области длин волн (\sim от 970 до 1040 нм) позволяют получить лазерную генерацию при диодной накачке иттербийсодержащих жидких сред.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (научный проект № 19-43-400004).

Сонотриболюминесценция суспензии сульфата тербия в бензине

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

Недавно нами обнаружена новая разновидность свечения при ультразвуковом воздействии на суспензии кристаллов (сонотриболюминесценция, СТЛ) [1, 2]. СТЛ суспензий неорганических солей лантанидов было исследовано в алканах и ароматических углеводородах. В продолжение этих работ проведено исследование СТЛ суспензии кристаллов сульфата тербия в бензине марки АИ-92.

Показано, что ультразвуковая обработка суспензий в бензине марки АИ-92 влияет на его физико-химические свойства, а именно приводит к расщеплению тяжелых соединений в составе этих продуктов, а также вытеснению растворенных и углеводородных газов. Обнаружена интенсивная люминесценция бензина марки АИ-92 с максимумом ~ 345 нм, регистрируемая при сонотриболизе суспензии сульфата тербия в данном нефтепродукте. Наблюдаемая полоса, по-видимому, обусловлена люминесценцией ароматических углеводородов, входящих в состав бензина. В тоже время надо

отметить, по данным хроматографического анализа в составе ароматических углеводородов в бензине АИ-92 преобладают бензол, толуол и ксилолы. Однако, в спектрах СТЛ суспензии и ФЛ бензина АИ-92 полосы соответствующие бензолу, толуолу и ксилолам (максимумами в полосах свечения 280-290 нм) не наблюдается. Известно, что длинноволновый сдвиг полос люминесценции аренов характерен в основном для замещенных или полиароматических углеводородов (ПАУ), на ряду с этим наблюдается увеличение квантового выхода. Поэтому интенсивную люминесценцию таких ПАУ можно наблюдать даже при небольших концентрациях, тем более, возможен эффективный переноса энергии от бензола, толуола и ксилола на активатор (ПАУ), который, по-видимому, также содержится в бензине. С учетом этого, подобный процесс передачи энергии очевидно и при СТЛ суспензии в бензине.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-00017

1. Tukhbatullin A.A. et al. // Ultrasonic. Sonochem. 2019, V.50, P.251.
2. Tukhbatullin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019, V. 289, P.110973.

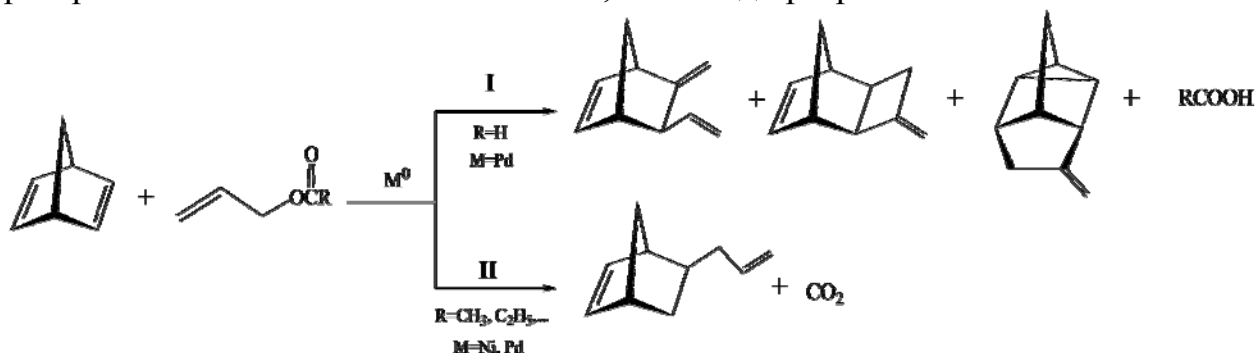
Регулируемый перенос водорода при каталитическом аллилировании норборнадиена. Связь между гомогенным и гетерогенным катализом

Флид В.Р., Дураков С.А.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва

Важное место в группе реакций по образованию новых углерод-углеродных связей занимают превращения с участием норборнадиена (НБД). Одной из наиболее интересных реакций НБД и его производных является аллилирование, позволяющее разработать уникальные стратегии для получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленициклобутановые фрагменты.

Особенностью этой реакции является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С-С-связи:



Принципиальное отличие между направлениями I и II заключается в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом водорода (окислительное аллилирование), а во втором - присоединяет его (восстановительное аллилирование). Использование аллилформиата позволяет реализовать оба направления одновременно.

Каталитическое аллилирование НБД характеризуется высокой атомной эффективностью и отсутствием побочных продуктов. Разработаны новые гетерогенные никелевые и палладиевые каталитические системы, не уступающие по технологическим показателям гомогенным и позволяющие сохранить в ходе реакции напряженный норборненовый каркас. На примере аллилирования НБД показана возможность регулирования скорости и селективности различного уровня для реакций этого типа.

Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры.

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

От нестабильных фуллеренов к их стабильным производным

Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Развиваемый подход моделирования фуллеренов [1], позволяющий выявить особенности их электронного строения, показал определяющую роль структуры молекул исходных фуллеренов в формировании структуры их производных. Проведен анализ литературных данных (как расчетных, так и экспериментальных) по производным фуллеренов - *эндоэдральным* фуллеренам с атомом(и) внутри фуллереновой клетки и *экзоэдральным* фуллеренам, адденды в которых ковалентно связаны снаружи с молекулой фуллерена.

Показано, что наиболее важной особенностью эндоэдральных фуллеренов оказалось то, что в виде них стабилизируются даже те фуллерены, которые не могут быть получены как собственно фуллерены, в т.ч. и фуллерены, не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов.

Развиваемый подход оказался также полезным для экзоэдральных фуллеренов, в частности, для определения наиболее реакционноспособных субструктур фуллереновой сферы.

Отдельно обсуждается возможность стабилизации радикал-фуллеренов путем образования полимерных форм. При этом появляется возможность легко переходить от полимерных форм обратно к индивидуальным радикальным молекулам фуллеренов.

Обсуждены практические и прогностические возможности использования развиваемого подхода, в частности, оценка перспектив стабилизации фуллеренов в виде различных производных и возможная их структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Стрoение и стабильность высших фуллеренов. М.: Изд-во Российской академии наук, 2019. – 212 с.

Оценка возможности производства детонационных углеродных наноструктур

Шаповалова О.В.

ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

В настоящее время большое количество боеприпасов с истекшим гарантийным сроком хранения находится на военных базах и арсеналах МО РФ и их использование по прямому назначению связано с большим риском возможных незапланированных взрывов. Хранение такой техники сопровождается значительными затратами, наличием большого количества обслуживающего персонала, и главное, повышением социальной напряженности в местах хранения и подверганием риску жизнь и здоровье населения. Все это неоспоримо обуславливает необходимость их обезвреживания [1].

Утилизация взрывчатых веществ (ВВ) и боеприпасов является сложной технической и экономической проблемой, она требует комплексного решения многих задач, главными из которых являются задачи создания безопасных технологий по извлечению ВВ из боеприпасов и их вторичной переработке.

Самым простым методом является уничтожение данных боеприпасов на специальных полигонах подрывом, но более экологичным и экономически целесообразным является их утилизация с максимальным использованием входящих в них компонентов - сохраненных ВВ.

Наиболее прогрессивным направлением является их применение для получения детонационной шихты, содержащей углеродные наноструктурированные объекты.

В ходе работы были проведены научно-технические исследования свойств углеродных наноструктур и процессов их формирования. Осуществлен поиск наиболее рационального технического облика перспективных установок по синтезу детонационных наноструктур. Определены основные направления создания технологии получения наноструктурированных объектов для совершенствования физико-химических свойств перспективных композиционных материалов и покрытий на их основе. Подобраны оптимальные начальные условия и вектор дальнейших исследований.

Список литературы:

1. Чайка Т.В., Гавриш В.М., Дербасова Н.М., Васильев Д.М. Утилизация взрывчатых веществ и боеприпасов микробиологическим способом с автоматизированным контролем параметров процесса. // Системы контроля окружающей среды. – 2017. – №10 (30). – С.144–149.

Моделирование электронной плотности материалов с f -элементами в периодической структуре

Шахова В.М.^{1,2}, Ломачук Ю.В.², Мальцев Д.А.², Титов А.В.²

1. СПбГУ, Санкт-Петербург

2. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

Материалы, содержащие f -элементы (лантаниды и актиниды), как часть своей периодической структуры используются для создания люминесцентных материалов, мощнейших постоянных магнитов и т.д. Также они обладают большим неизученным потенциалом. Таким образом, технология теоретического исследования таких систем может быть мощным инструментом, помогающим решать множество и научных, и практических проблем, особенно когда эксперименты не всегда доступны. Однако теоретическое исследование различных свойств таких структур является сложнейшей квантово-химической задачей, из-за высоких требований к учету корреляции и релятивистских эффектов, характерных для f -элементов и их соединений.

Основная цель данного исследования заключается в разработке метода построения потенциала встраивания кластера в кристалл (ПВКК) [1, 2], с помощью которого моделируется электронная структура фрагмента кристалла (называем «кластером»), так как известные способы расчета периодических структур не всегда корректны для таких сложных систем.

Объектами исследования выбраны кристаллы, обладающие ионно-ковалентным типом связи и содержащие периодически расположенные атомы лантанида (YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3), некоторые из которых имеют открытую $4f$ -оболочку. Модель кластера должна точно описывать электронную плотность в интересующей нас области, а также воспроизводить структурные параметры исходного кристалла. Проведены исследования структурных параметров с различными типами ПВКК и псевдопотенциалов (ПП) на атомах иттербия. Показано, что расчеты кристаллов методами ДФТ не всегда дают точную оптимизированную геометрию и, в свою очередь, кластерные вычисления позволяют вносить в нее поправки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00225). Мы благодарны Абаренкову И.В., Зайцевскому А.В., Мосягину Н.С., Скрипникову Л.В. за плодотворные дискуссии.

Литература

1. D.A. Maltsev, Y.V. Lomachuk, V.M. Shakhova, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, and A.V. Titov, (2019), arXiv:1907.06947.
2. Y.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, R.V. Bogdanov, and A.V. Titov, (2019), arXiv:1911.00365.

«Неклассический» кооперативный механизм катализа в классической реакции Сузуки-Мияуры

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

Реакция Сузуки-Мияуры – сочетание арилгалогенидов с арилборными кислотами – в течение последних 20 лет является одной из самых «горячих» областей палладиевого катализа. При этом с момента открытия реакции ее механизм, заключающийся в последовательности хорошо известных в катализе элементарных стадий «окислительное присоединение – трансметаллирование – восстановительное элиминирование» никогда подвергался сомнению.

Однако, в ходе кинетических исследований закономерностей дифференциальной селективности реакции Сузуки-Мияуры с арилхлоридами в условиях конкуренции двух арилборных кислот было обнаружено, что величина дифференциальной селективности по конкурирующим субстратам не зависит от природы арильного заместителя в арилхлориде. Более того, было установлено, что дифференциальная селективность не зависит и от природы атома галогена в арилгалогениде. Такой результат совершенно не согласуется с общепринятой гипотезой каталитического цикла реакции, согласно которой, арилборная кислота либо образующийся из нее в условиях реакции (без участия катализатора) интермедиат вступают в реакцию с продуктом стадии окислительного присоединения арилгалогенида к Pd(0) (стадия трансметаллирования), содержащим арильный и галогенидный фрагменты исходного арилгалогенида (ArPdX). Независимость дифференциальной селективности от природы арилгалогенида позволяет предположить активацию арилборной кислоты иным соединением палладия, не содержащем в своем составе фрагментов (в том числе арильного) исходного арилгалогенида. Протекание стадии окислительного присоединения с образованием продукта типа ArPdX в условиях реакций кросс-сочетания арилгалогенидов не может подвергаться сомнению, поскольку оно было многократно продемонстрировано как в модельных, так и в реальных каталитических условиях. Поэтому наиболее простым объяснением наблюдаемого феномена независимости дифференциальной селективности от природы арилгалогенида является активация арилборной кислоты соединением палладия, отличным от ArPdX. В таком случае в каталитическом цикле реакции Сузуки-Мияуры участвуют два различных типа палладиевых частиц, активирующих арилгалогенид и арилборную кислоту по т.н. кооперативному механизму, предположенному ранее для родственных процессов прямого C-H арилирования (гетеро)ароматических соединений.

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

Супероснования как бифункциональные катализаторы в современной химии ацетилена

Шмидт Е.Ю., Трофимов Б.А.

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

Современная химия ацетилена основана на его двойственной реакционной способности, а именно, способности ацетилена присоединять нуклеофильные реагенты, т.е., выступать в роли электрофила (реакция винилирования), а также к присоединению ацетиленовых карбанионов к электрофильным центрам (т.е., быть нуклеофилом, реакция этинилирования). Эти две разные по своей химической сути фундаментальные реакции особенно легко протекают в присутствии суперосновных систем таких как гидроксид (алкоксид) щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель, выполняющих роль бифункциональных катализаторов, повышающих реакционную способность как нуклеофилов (за счет десольватации), так и ацетилена (за счет комплексообразования тройной связи с катионом щелочного металла).¹

В докладе будут рассмотрены последние достижения в изучении катализируемых супероснованиями реакциях нуклеофильного присоединения кетонов к ацетиленам,² нуклеофильного присоединения ацетиленов к карбонильным соединениям³ и соединениям со связью C=N,⁴ каскадных сборок сложных молекул, в которых реакции винилирования и этинилирования реализуются как последовательные или чередующиеся стадии.¹

Будет рассмотрена пентасольватная модель (B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) суперосновных каталитических систем KOH (KOBu^t)/DMSO, в которой супероснование представлено комплексами KOH·5DMSO (KOBu^t·5DMSO) и хорошо описывает элементарные стадии указанных реакций.⁴

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

Влияние природы гетерополисоединений на протонную протопроводимость электролитов на их основе

*Шмыглева Л.В., Укше А.Е., Леонова Л.С., Фрейман В.М., Черняк А.В.,
Добровольский Ю.А.*
ИПХФ РАН, Черноголовка

Поиск новых материалов для использования в качестве электролита в твердотельных потенциометрических газовых сенсорах является актуальной задачей, т.к. разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих сенсоров на водород и монооксид углерода стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики.

В докладе будут представлены сравнительные результаты исследований физико-химических свойств двух типов композитных твердых электролитов на основе водорастворимых каликсарен[4]сульфоновой кислоты и 12-фосфорновольфрамовой кислоты и ее водонерастворимой аммонийной соли (рис. 1).

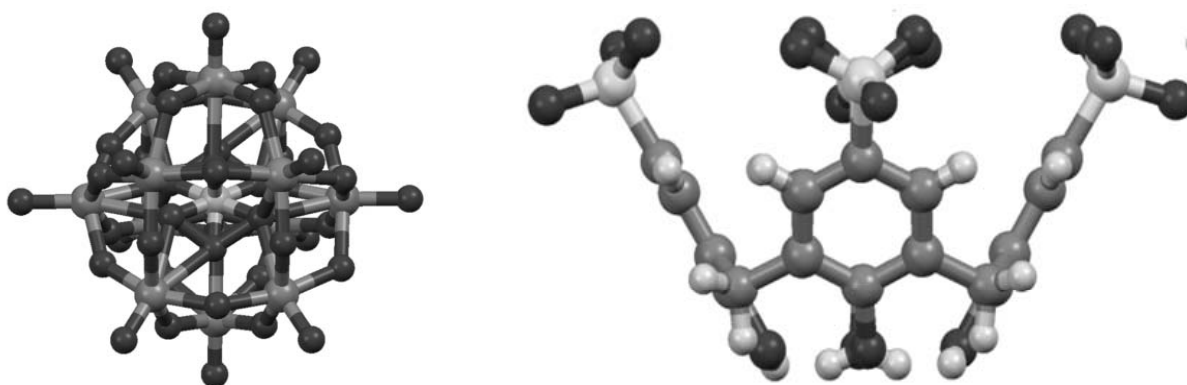


Рис. 1. Структура аниона фосфорновольфрамовой кислоты (слева) и каликс[4]аренсульфо кислоты (справа).

Будет показано, что поведение двух типов отличается друг от друга, что подтверждается результатами, полученными с помощью синхронного термического анализа, ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса и импедансной спектроскопии в широком диапазоне температур (от +70 до -70 °С). Для описания таких систем предложена теоретическая модель на основе теории протекания, а также показана их апробация в твердотельных потенциометрических водородных сенсорах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00566.

Физико-химические и каталитические свойства $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ катализатора в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен

Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

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

В настоящее время перспективным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана в этилен (ОДЭ). При достаточно низких температурах 400–500 °С в присутствии в реакционной смеси кислорода обеспечивается довольно высокий выход этилена. Для этого процесса MoTeVNbO_x катализаторы являются более эффективными по сравнению с MoVSbNbO_x . Основным недостатком использования MoVNbTeO_x катализаторов является высокая летучесть Те при их термоактивации и в условиях каталитической реакции. Это обусловлено восстановлением теллура до металлического состояния, что приводит к разрушению активной фазы и дезактивации катализатора.

Sb-содержащие MoVNbSbO_x катализаторы рассматриваются как перспективная альтернатива MoVNbTeO_x катализаторам в ОДЭ при обеспечении их высокой каталитической активности. Однако достоверных данных о высокой каталитической активности и стабильности MoVNbSbO_x катализаторов в ОДЭ не получено.

Целью данной работы является разработка MoVNbSbCeO_x катализатора для ОДЭ с высокой каталитической активностью.

Катализатор получали распылительной сушкой суспензии водных растворов солей предшественников с последующей термообработкой в He при 350 и 600 °С.

Показано, что каталитические свойства полученного катализатора сопоставимы со свойствами лучших MoVTeNbO_x катализаторов. Максимальный выход этилена на MoVNbSbCeO_x катализаторе достигает 74% (конверсия этана 91%, селективность по этилену 81.5%), что значительно превышает выход этилена на известных в литературе Sb-содержащих катализаторах. Скорости общего превращения этана и образования этилена в расчете на 1г активного компонента на Sb-содержащем катализаторе выше по сравнению с таковыми на Te-содержащем катализаторе. Катализатор длительное время устойчиво работает в реакционной смеси без ухудшения каталитических свойств.

По данным рентгенофазового анализа основным компонентом катализатора являются M1 ($\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x$) и M2 ($\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}\text{O}_x$) фазы, стабилизированные на поверхности SiO_2 . Данные ПЭМ показывают, что структурной особенностью катализатора является наличие межфазной границы, образованной когерентно сросшимися между собой кристаллами M1 и M2 фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710090-3)

Стендовые доклады

Расчет низших ${}^2P^0$ резонансных состояний атома лития методами стабилизации и комплексного абсорбирующего потенциала

Адамсон С.О.¹, Харлампиди Д.Д.²

1. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва
2. МПГУ, Москва

С целью выявления параметров вычислительной схемы, влияющих на точность расчета энергии и ширины резонанса, проведен расчет низших ${}^2P^0$ резонансов $[1s(2s2p) {}^3P]$ и $[1s(2s2p) {}^1P]$ атома лития методами стабилизации и комплексного абсорбирующего потенциала (КАП). Для построения трехэлектронной волновой функции был использован тот же подход, что и ранее для изоэлектронной системы He^- [1]. В качестве пространственных частей одночастичных функций (атомных орбиталей), были выбраны ортонормированные функции $\chi_{nlm}(\vec{r}) = N_{nl}(br)^l e^{-br/2} L_n^{2l+2}(br) Y_{lm}(\hat{r})$ с масштабирующими множителями $3.1 \leq b \leq 3.9$. Все расчеты проводились в $(5s4p3d2f/22s22p)$ базисах атомных орбиталей [1]. В расчетах применялись асимптотические потенциалы (в а.е.) $V_s(r) = V_0(1 - R_0/r)$ с $V_0 = 4$ ($7 \leq R_0 \leq 18$) (стабилизация) и $W(r; R_0) = \eta(r - 15)^2$ ($-8.9 \leq \ln \eta \leq 8.0$) (КАП) [2]. Для извлечения резонансных энергии E_{res} и ширины Γ из η -траекторий использовалось усреднение по области закручивания (КАП, А) и поиск минимума функции $f(\eta) = |\eta dE(\eta)/d\eta|$ в области закручивания (КАП, Б).

Найдено, что при использовании одного и того базиса атомных орбиталей, метод стабилизации и (КАП, А) дают энергии резонансов, практически совпадающие между собой. Экспериментальное значение ширины низшего по энергии резонанса плохо согласуется с расчетным значением, причем последнее близко к независимым теоретическим оценкам [3]. Ширина второго резонанса лучше оценивается методами стабилизации и (КАП, А), чем методом (КАП, Б). Например, при $b=3.5$ найдены следующие значения энергии и ширины низшего резонанса ($-E_{res}/\Gamma * 10^5$, в а.е.): 5.312082/14.33 (стабилизация), 5.312070/11.70 (КАП,А), 5.312001/14.08 (КАП,Б). Для второго резонанса: 5.256039/43.36 (стабилизация), 5.256063/34.58 (КАП,А), 5.255900/22.91 (КАП,Б). Экспериментальные значения: 5.31307(3)/9.6(4) [4], 5.2585(1)/– [5]. Теоретические: 5.31183/13.5, 5.25624/34.5 [3].

1. Адамсон С.О., Харлампиди Д.Д., Преображенская А.А., Дементьев А.И. // Хим. физика. 2017. Т.36. С.3.
2. Jolicard G., Leforestier C., Austin E.J. // J. Chem. Phys. 1988. V.88. P.1026. 3. Cardona J.C. et al. // Phys. Rev. A. 2010. V.82. P. 022501 и ссылки в ней.
4. Mannervik S., Cederquist H. // Phys. Scr. 1985. V. 31. P. 79.
5. Cantù A.M., Parkinson W.H., Tondello G., Tozzi G.P. // J. Opt. Soc. Am. 1977. V. 67. P. 1030.

Квантово-химический расчет низших возбужденных состояний хлорина

Гюлбекян Л.К.¹, Харлампиди Д.Д.¹, Адамсон С.О.²

1. МПГУ, Москва

2. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва

Хлорин часто используется в качестве прекурсора фотосенсибилизаторов (ФС), применяющихся в фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Данный метод основан на разрушении раковых клеток возбужденными молекулами кислорода. В настоящее время наибольший интерес проявляется к ФС, стимулирующим образование $^1\text{O}_2$ в состояниях $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Экспериментально установлено, что эффективность ФС зависит от близости энергии возбуждения в низшее триплетное состояние к энергии возбуждения запрещенного $X \rightarrow a$ перехода молекулы кислорода. На основе этого наблюдения были предложены два возможных механизма процесса [1, 2]. В первом из них предполагается, что возбужденная молекула ФС испускает квант света, возбуждающий запрещенные $X \rightarrow a$ или $X \rightarrow b$ переходы в молекуле кислорода. Во втором — связывание молекул ФС и кислорода в триплетный комплекс, распад которого в возбужденных состояниях приводит к образованию молекул кислорода в синглетных состояниях.

С целью выбора оптимального подхода для прогнозирования оптических свойств производных хлорина проведено сравнение доступных квантово-химических методов на примере молекулы хлорина. Энергии вертикальных переходов из основного состояния в синглетные $S_0 \rightarrow S_n$ и триплетные возбужденные состояния $S_0 \rightarrow T_n$ оценивались в приближениях TD-DFT и CIS. На стадии расчета равновесной геометрии применялись методы DFT (функционалы B3LYP и PBE), PM6 и RHF. Расчеты проводились в базисах 6-31G и 6-311G типов с дополнительными функциями из стандартного набора GAMESS US [3]. Найденные в методах RHF и DFT равновесные параметры хорошо согласуются с литературными данными. Энергии переходов $S_0 \rightarrow S_n$, полученные методом TD-DFT, лучше согласуются с независимыми экспериментальными и теоретическими значениями [4], чем энергии, полученные методом CIS. Отклонения от эксперимента для первой полосы не превышают $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$, для состояний S_2-S_6 отклонение лежит в диапазоне $100-1700 \text{ см}^{-1}$. Использование функционала PBE в базисе 6-311G** приводит к более точным энергиям переходов $S_0 \rightarrow S_n$ и $S_0 \rightarrow T_n$ типов по сравнению с B3LYP [4,5].

1. Robertson C.A. et al. // J. Photochem. and Photobiol. B: Biology. 2009. V. 96. P. 1.
2. Kobzev G.I. et al. // Rus. Chem. Bulletin, International Ed. 2013. V. 62. P. 1442.
3. Schmidt M.W. et al. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
4. Wójcik J. et al. // JCP. 2015. V. 142. P. 034302 и ссылки в статье.
5. Petke J. D. et al. // J. of Mol. Spectr. 1978. V. 73. P. 311.

Колебательная спектроскопия GFP белков при фотоконверсии.

Айбуш А.В.¹, Гостев Ф.Е.¹, Шахов А.М.¹, Боченкова А.В.², Надточенко В.А.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

2. Химический факультет МГУ, г. Москва

Флуоресцирующие белки широко используются в качестве флуоресцентных зондов в клеточной и молекулярной биологии. По типу флуоресценции в настоящее время известны зеленый (green fluorescent protein, GFP), желтый и красный флуоресцентные белки. Ранее было показано, что флуоресценция GFP может испытывать спектральный сдвиг при облучении белка УФ или синим светом. Такой сдвиг при облучении связывают с частичной фото-конверсией GFP в окисленные соединения (так называемые красные формы) со сдвинутой флуоресценцией на величины порядка 100 нм. Важным свойством такой фото-конверсии является ее обратимость, что позволяет изучать внутриклеточные процессы во времени. Продукты фотоконверсии в настоящее время еще изучены недостаточно. Исследование колебательных свойств такой системы предпочтительно проводить в антистоксовой области в виду сильной флуоресценции GFP, а, чтобы разрешить временную эволюцию колебательных спектров при релаксации после облучения GFP - необходимо использовать быстрые методики (снятие спектра за времена меньше 1с) проведения измерений. Под оба этих условия подходило использование фемтосекундной VCARS спектроскопии.

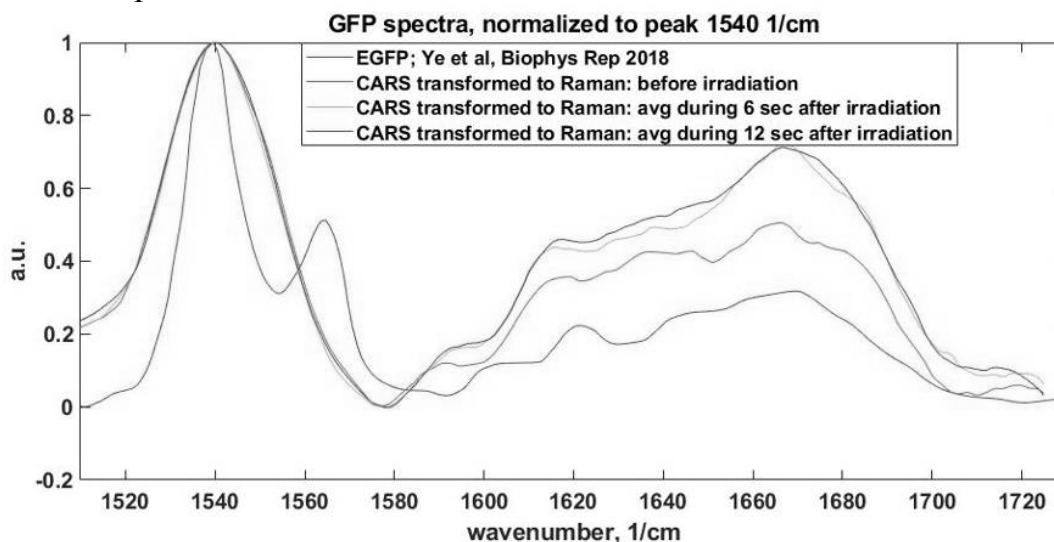


Рис. 1. GFP VCARS спектры (преобразованные к рамановским спектрам)

На рис.1 показана область волновых чисел где наблюдаются наиболее сильные изменения в образцах GFP до и после облучения синим светом. Все спектры были нормированы на полосу ~ 1540 1/см (imidazolinone, валентные колебания C=C). Видно, что облучение приводит к увеличению интегрального сигнала полос в диапазоне 1600-1700 1/см; отношение полос облученного и необлученного образца в данном диапазоне обнаруживает максимумы на ~ 1630 и ~ 1650 1/см которую предположительно относят к красной форме GFP.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01243 А.

Изменчивость колебательных полос липидно-белковых композиций при химической фиксации.

Айбуш А.В.¹, Гостев Ф.Е.¹, Титов А.А.¹, Гулин А.А.¹, Погорелов А.Г.²,
Надточенко В.А.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва
2. ИТЭБ РАН, Московская обл., г. Пущино

В последнее десятилетие в мире активно набирают популярность подходы, основанные на безметочном (label-free) исследовании биологических систем: масс-спектральные методы и группы методов, основанных на детектировании колебательных полос изучаемых объектов среди которых ИК-спектроскопия и разновидности рамановской спектроскопии/микроспектроскопии. Поскольку многие из этих методов подразумевают предварительную подготовку образца (ткани, среза ткани и др.) что в большинстве случаев означает фиксацию его прижизненного состояния, то актуальным является вопрос степени соответствия характеристик объекта до фиксации и после нее. Среди химических фиксаторов, широко используемых в гистологической, цитологической практике выделяются фиксаторы альдегидного ряда (формальдегид, глутаральдегид) и обезвоживающие (коагулирующие) фиксаторы (спирты, ацетон). Фиксаторы альдегидного ряда фиксируют ткани путем химического преобразования макромолекул, образуя внутри- и межмолекулярные сшивки между аминокислотами, между нуклеиновыми кислотами, а также между аминокислотами и нуклеиновыми кислотами. Спирты и ацетон (применяемых зачастую в комбинации с фиксаторами альдегидного ряда) обезвоживают ткань, причем замещение молекул воды молекулами спирта или ацетона разрушает гидрофобные и водородные связи, что ведет к денатурации белков, модификации мембран клеток.

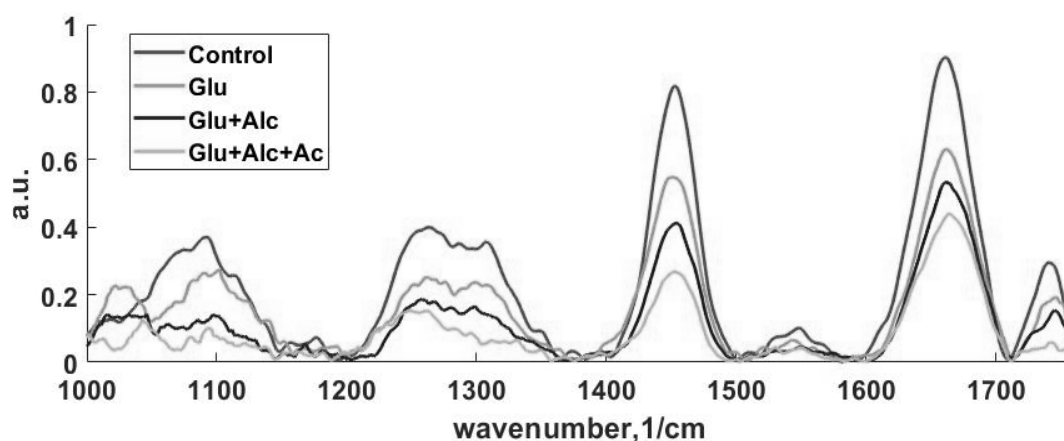


Рис. 1. BCARS спектры (преобразованные к рамановским спектрам) липидно-белковых композиций после последовательной фиксации рядом веществ.

В данной работе проанализировано влияние последовательной фиксации в глутаральдегиде (Glu), этаноле (Glu+Alc) и ацетоне (Glu+Alc+Ac) модельной

липидно-белковой композиции, состоящей из молочных жиров и желатина. Поскольку на микроскопическом уровне такая система негетерогенна, а также из ранних работ известно, что фиксация в Glu вызывает автофлуоресценцию образцов, то анализ был выполнен в рамках фемтосекундной широкополосной антистоксовой VCARS микроспектроскопии, путем накопления большой статистики ($\sim 10^4$ усредненных спектров) с разных точек образцов (Рис.1). Показано, что фиксация в глутаральдегиде в значительной степени сохраняет колебательные полосы (и их соотношения) образцов в fingerprint диапазоне по сравнению с контрольным образцом, хотя и видны минорные изменения полосах Amide II (~ 1550) и Amide III (область 1250-1350 $1/\text{см}$). В то же время последующая фиксация в спирте и ацетоне ведет к значительному обеднению жирового содержания образцов (полосы C-C липидов вблизи 1100 $1/\text{см}$, C=O колебания эфирных групп на ~ 1740 $1/\text{см}$, соотношение между областями ~ 1260 и ~ 1300 $1/\text{см}$). Из полученных данных можно сделать вывод, что в задачах спектроскопического анализа липидно-белковых систем приемлемыми фиксаторами являются только фиксаторы альдегидного ряда.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-03-01243 А.

Кинетические параметры термической деструкции нового производного полианилина

Андрянова А.Н., Мустафин А.Г.
БашГУ, г. Уфа

Полианилин (ПАНИ) является широко исследуемым и перспективным электропроводящим полимером. Однако, он демонстрирующим низкую растворимость, для улучшения которой было получено его новое производное – поли-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин (С4). В представленной работе было выполнено исследование термической стабильности С4 при разной скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 $^{\circ}\text{C}$ мин $^{-1}$. Установлено, что термическая деструкция полимера протекает в несколько этапов: на первой стадии 80-200 $^{\circ}\text{C}$ (I) происходит потеря влаги, растворителя и допирующего агента, втором этапе 200-300 $^{\circ}\text{C}$ (II) происходит разрыв C-C связи между основной полимерной цепью и заместителем, на третьем этапе 300-600 $^{\circ}\text{C}$ (III) начинается деструкция основной полимерной цепи. Данные термогравиметрического анализа были использованы для определения кинетических параметров термического разложения полимера с использованием метода Coats-Redfern. Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей (таблица 1) были рассчитаны на основе график линейной зависимости $\ln\{-\ln(1-\alpha)/T^2\}$ от $1/T$:

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Таблица 1. Кинетические параметры термического разложения С4.

Этап деструкции	β , g min ⁻¹	E_a (kJ mol ⁻¹)	A , min ⁻¹	R^2
I	5	22.20	35.82	0.9959
	10	29.08	61.59	0.9939
	15	25.35	114.50	0.9948
	20	22.23	129.98	0.9959
II	5	21.75	3.71	0.9983
	10	29.17	37.12	0.9956
	15	30.22	66.53	0.9912
	20	28.63	68.54	0.9954
III	5	28.92	6.40	0.9913
	10	30.85	15.53	0.9914
	15	31.22	23.12	0.9931
	20	30.30	28.57	0.9913

Из данных таблицы 1 видно, что с ростом скорости нагрева предэкспоненциальный множитель увеличивается. Однако, с каждой последующей стадией I→II→III его значение снижается. Для величины энергии активации не было установлено какой-либо корреляции от скорости нагрева. В то время как, наблюдается увеличение E_a с ростом температуры реакции, т.е. в ряду установленный стадий разложения I→II→III.

Подвижность лизоцима, иммобилизованного на смешанных титан-кремниевых оксидных системах

Антонов Д.О., Ковалева Е.Г., Тамбасова Д.П.
УрФУ им. Б.Н. Ельцина. г. Екатеринбург

В настоящее время в качестве носителей для иммобилизации ферментов широко используют пористые материалы. Использование оптических методов исследования для изучения молекул фермента, иммобилизованных в пористых материалах, затруднено, в то время как спектроскопия ЭПР позволяет наблюдать парамагнитные молекулы, находящиеся внутри не парамагнитной матрицы любой морфологии. Целью данного исследования было изучение подвижности молекул лизоцима, адсорбированного на поверхности смешанных титан-кремниевых оксидных носителях.

При адсорбции лизоцима, спин-меченого в положение His-15 [1], наблюдаются два ЭПР сигнала с различной подвижностью нитроксильного фрагмента, описанного как квазилибрации. Данные различия, по всей видимости, связаны с различной ориентацией молекул фермента на оксидном носителе. Из данных, приведённых в таблице 1, видно, что при небольшом времени сорбции, молекулы лизоцима I типа обладают более высокой вращательной подвижностью по сравнению с молекулами II типа. По-видимому, данный тип молекул слабо связан с поверхностью и имеет

возможность переориентироваться в молекулы типа II. Последующее снижение коэффициента вращательной диффузии может наблюдаться вследствие увеличения числа молекул фермента на поверхности.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР спин меченого лизоцима, адсорбированного на TiO_2-SiO_2

Время сорбции, ч	Тип сигнала	Коэффициент вращательной диффузии $10^6 \pm 0.5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$	Квазилибрационное движение			Доля сигнала $\pm 6\%$
			$L_x \pm 3^0$	$L_y \pm 3^0$	$L_z \pm 6^0$	
1	I	4,4	61,9	33,6	45	30
	II	<1	24	24	24	70
4	I	3,6	61,9	33,6	45	33
	II	<1	24	24	24	67
16,5	I	1,5	61,9	33,6	45	32
	II	<1	24	24	24	68
42	I	<1	61,9	33,6	45	38
	II	<1	24	24	24	62
48	I	<1	61,9	33,6	45	33
	II	<1	22	22	22	67

Мы благодарим за финансовую поддержку грант РФФИ 18-29-12129мк

1. R. I. Artyukh, G. S. Kachalova, B. A. Samaryanov, and V. P. Timofeev, Mol. Biol. 29, 87 (1995).

Квантово-химическое исследование реакции алкилирования адамантана пропиленом

Баранов Н.И.¹, Сафир Р.Е.¹, Багрий Е.И.³, Боженко К.В.^{1,3}, Чередниченко А.Г.¹

1. РУДН, Москва

2. ИНХС РАН, Москва

3. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

С помощью квантово-химических расчетов исследована реакция алкилирования адамантана пропиленом. Данная модельная реакция может рассматриваться для оценки возможности предсказания реакционной способности и наиболее вероятных направлений превращения адамантана исключительно теоретическими методами. Образующиеся при алкилировании адамантана алкены могут применяться в дальнейшей полимеризации. Основными продуктами являются 1-н-пропил- и 1-н-пропениладамантаны, причем содержание последнего в реакционной смеси значительно меньше. Преимущественное образование 1-н-пропиладамантана можно объяснить термодинамическими особенностями рассмотренных реакций.

Расчеты выполнены в программе Gamess US в приближении B3LYP/6-31G*. В качестве катализатора рассмотрен хлорид алюминия.

Образование предельных и непредельных продуктов присоединения происходит через стадию образования третичного адамантилкатиона.

Схема образования 1-н-пропиладамантана (в скобках указан тепловой эффект реакции):

- 1) $\text{AdH} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}^-$ ($\Delta\text{H} = 267.9$ ккал/моль),
- 2) $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ ($\Delta\text{H} = -8.2$ ккал/моль),
- 3) $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AdH} \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Ad}^+$
($\Delta\text{H} = -13.9$ ккал/моль),
- 4) $\text{Ad}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Ad}^+ \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{Ad}^+$
($\Delta\text{H} = 2.8$ ккал/моль).

Схема образования 1-н-пропениладамантана (в скобках указаны тепловой эффект реакции и энергия активации):

- 1) $\text{AdH} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}^-$ ($\Delta\text{H} = 267.9$ ккал/моль),
- 2) $\text{Ad}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ ($\Delta\text{H} = -8.2$ ккал/моль),
- 3) $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$
($\Delta\text{H} = -88.2$ ккал/моль),
- 4) $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$
($E_{\text{акт}} = 15.4$ ккал/моль, $\Delta\text{H} = 14.9$ ккал/моль),
- 5) $\text{Ad}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$
($\Delta\text{H} = 10.6$ ккал/моль).

Детектирование синглетного кислорода при его фотосенсибилизированной генерации в струе аэрозоля

*Белашов А.В.¹, Васютинский О.С.¹, Гельфонд М. Л.², Жихорева А.А.¹,
Семенова И.В.¹*

1. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова, Санкт-Петербург

Помимо активного использования фотодинамической терапии для лечения онкологических заболеваний этот метод сегодня все чаще используется для лечения вирусных заболеваний [1]. При этом в ряде случаев предлагается использовать аэрозоль фотосенсибилизатора с его непосредственным освещением лазером или светодиодом. На сегодняшний день благодаря детектированию сигнала фосфоресценции синглетного кислорода с высоким временным разрешением удается провести его обнаружение в водных растворах фотосенсибилизаторов [2], а в отдельных случаях и в живых клетках. В то же время детектирование этой химически активной молекулы в аэрозолях фотосенсибилизатора также может представлять существенный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований для обоснования эффективности противовирусной фотодинамической терапии в виде ингаляции, так и в прикладных целях для определения оптимальных параметров, способствующих повышению концентрации генерируемого

синглетного кислорода. При этом регистрация синглетного кислорода в таких условиях представляет особые трудности в связи с малой объемной концентрацией фотосенсибилизатора в аэрозолях, а также сильному рассеянию света на его микроскопических каплях. В представленной работе с использованием монохроматора и фотоэлектронного умножителя инфракрасного диапазона была проведена регистрация сигналов фосфоресценции синглетного кислорода, измерен его спектр, а также проведено измерение его относительной концентрации в различных областях струи аэрозоля. Кроме того, нами было продемонстрировано, что использование чистого кислорода для формирования аэрозоля фотосенсибилизатора способствует повышению концентрации синглетного кислорода в струе. При этом основной причиной наблюдаемого эффекта является повышение концентрации кислорода растворенного в жидкости.

Список литературы

- [1] Fekrazad R. Photobiomodulation and antiviral photodynamic therapy as a possible novel approach in COVID-19 management. // Photobiomodulation, Photomedicine, and Laser Surgery – 2020. - Т.38. - №5.
[2] Belik V. P. et al. Phosphorescence Kinetics of Singlet Oxygen in HeLa Cells Suspension // Technical Physics Letters. – 2019. – Т. 45. – №. 9. – С. 936-939.

Измерение нелинейных модулей упругости композитных материалов с включениями галлазитных нанотрубок, наночастиц диоксида кремния и техуглерода

Белашов А.В.¹, Бельтюков Я.М.¹, Москалюк О.А.², Семнова И.В.¹

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

В настоящее время композитные материалы с нановключениями все чаще используются в механически прочных, легких материалов для создания износостойки конструкций. Неоднократно было продемонстрировано, что при надлежащем выборе материалов и технологии небольшое число наночастиц в основной материал может приводить к значительному изменению линейных упругих модулей. В то же время изменение нелинейных модулей упругости при добавлении наночастиц может быть гораздо сильнее, что обуславливает необходимость исследования таких характеристик в нанокompозитных материалах.

Для исследования нелинейно упругих свойств нанокompозитов, изготовленных на основе полистирола, был использован метод, основанный на измерении зависимости скорости распространения продольных и поперечных акустических волн от статического давления, прикладываемого к образцу [1]. Данная методика была применена для исследования нанокompозитов, изготовленных на основе полистирола с добавлением наночастиц SiO₂,

галлуазитных нанотрубок (ННТ) и техуглерода (СВ). В результате работы было установлено, что все три вида нановключений вызывают заметное увеличение модулей упругости второго порядка (λ и μ). При этом для нелинейных модулей упругости наблюдается более сложный характер изменений, хотя в целом для всех исследованных образцов изменения нелинейных модулей были более значительными, чем изменения линейных модулей упругости. При этом, среди нелинейных модулей упругости (l , m , n) наибольшее изменение происходит, как правило, для величины l . Полученные данные хорошо согласуются с разработанной теорией [2], хотя в эксперименте наблюдаются несколько большие значения упругих модулей, что объясняется влиянием неаффинных деформаций на нанометровых масштабах, которые усиливают воздействие нановключений.

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

Список литературы

- [1] Hughes D. S., Kelly J. L. Second-order elastic deformation of solids //Physical review. – 1953. – Т. 92. – №. 5. – С. 1145.
[2] Semenov A. A., Beltukov Y. M. Nonlinear elastic moduli of composite materials with nonlinear spherical inclusions dispersed in a nonlinear matrix //International Journal of Solids and Structures. – 2020. – Т.191. – С. 333-340.

Синтез диацетилен-производных каликс[4]аренов — прекурсоров полидиацетиленов и азотсодержащих гетероциклов

Белов Р.Н.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьева С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

1. ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань

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

Каликс[4]арены представляют собой класс макроциклов, которым уделяется особое внимание благодаря возможности функционализации как верхнего, так и нижнего обода. Возможность конъюгации диацетиленов с каликс[4]ареновыми макроциклами позволяет синтезировать прекурсоры для различных соединений. В частности, 1,3-диины применяются для получения π -сопряженных ацетиленовых полимеров, а также гетероциклических соединений.

За счет образования сопряженной полимерной цепи и возможности изменять боковые заместители полидиацетиленовые полимеры обладают различными хроматическими свойствами. В свою очередь перспективным является конъюгация полидиацетиленовой матрицы с функциональными производными каликс[4]арена, поскольку данные молекулы используются в создании экстрагентов и молекулярных устройств, способных связывать молекулы различной природы.

Диациетилены также способны взаимодействовать с различными нуклеофилами с образованием гетероциклических соединений. Модификация каликс[4]аренов азотсодержащими гетероциклическими группами позволяет получать макроциклические кластеры известных терапевтических препаратов, а также перспективные лиганды для металлокомплексного катализа.

В ходе работы были получены новые производные каликс[4]арена с азидными группами на верхнем ободе и сложноэфирными группами на нижнем, а также дизамещенный по нижнему ободу каликс[4]арен с дииновыми группами. Полученные прекурсоры используются для последующего синтеза полидиациетиленовых и гетероциклических соединений на макроциклической платформе.

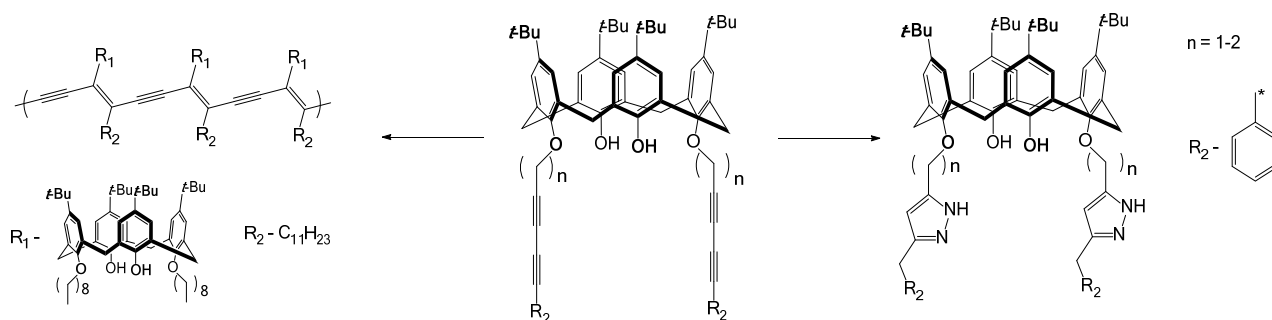


Рисунок 1. Схема синтеза полидиациетиленовых и гетероциклических соединений на макроциклической платформе.

Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 19-13-00095.

Влияние параметров синтеза на морфологию и электрохимические свойства кислых цезиевых солей фосфорновольфрамовой кислоты

Бельмесов А.А.¹, Баранов А. А.^{1,2}, Леонова Л.С.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Благодаря своим кислотнo-основным и окислительно-восстановительным свойствам фосфорновольфрамoвая кислота и её соли широко применяются в органическом катализе и электрохимических устройствах: для модифицирования ионпроводящих мембран, носителей электрокатализаторов и в сенсорах. Кислые цезиевые соли ФВК особенно интересны для практического применения: из-за их нерастворимости в воде, термической стабильности, высокой кислотности и протонной проводимости. Эти соединения представляют собой сферические агломераты из сферических кристаллитов, обладающие большой удельной площадью поверхности. Размер и объём пор, удельная площадь поверхности, влагосодержание, проводимость и другие, важные для электрокатализа свойства солей, существенно зависят от условий синтеза подобных структур. Поэтому в данной работе были изучены

изменения в морфологии и электрохимических свойствах солей, происходящие при варьировании таких условий их синтеза, как концентрация реагентов и температура.

Температура синтеза и концентрация реагентов не повлияли ни на первичную структуру солей (анион Кеггина), ни на вторичную структуру - все синтезированные соли имеют одинаковую пространственную группу $Rn3-m$, а сильно повлияли на третичную структуру солей.

Повышение концентрации исходных растворов от 1 до 28 мМ приводит к уменьшению размера агломератов с 450 до 120 нм для синтеза при 25°C, и с 700 до 160 нм для синтеза при 100°C. Средний размер кристаллитов, из которых состоят агломераты, так же уменьшается. Образуются частицы с большим количеством пор и удельной площадью поверхности до 140 м²/г. При увеличении температуры синтеза от 0 до 100°C сферические частицы постепенно ограняются и приобретают ромбододэкаэдрическую форму, при этом происходит монотонное снижение удельной площади поверхности со 140 м²/г до 1 м²/г.

Вода в солях является адсорбционной: удельная площадь поверхности и влагосодержание изменяются симбатно. Ионная проводимость солей при температуре 25°C изменяется от 10⁻⁷ до 10⁻² См/см и сильно зависит от их удельной площади поверхности и влагосодержания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-08-00566 А.

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

Создание продольной намагниченности парамагнитных ионов в твердом теле фазово-модулированными СВЧ-импульсами

Арифуллин М.Р., Бердинский В.Л.

Оренбургский университет, Оренбург

Предсказан эффект создания продольной намагниченности M в нулевом магнитном поле с помощью СВЧ-импульсных манипуляций электронными спинами ионов металлов, имеющих несколько неспаренных электронов и электронный спин $S > 1$. Для этой цели предлагается использовать СВЧ-импульсы, поляризованные вдоль осей OX и OY с различной начальной фазой ϕ . Возможно использование СВЧ-импульсов различной длительности. Подробно изучены и описаны резонансные случаи, когда частота СВЧ-импульсов совпадает с частотой расщепления триплетных уровней в нулевом магнитном поле. Показано сходство описанного эффекта с переходом “выстраивание-ориентация”, который наблюдался в оптических экспериментах.

Сверхтонкое взаимодействие в молекулярных ферментативных комплексах.

Бердинский В.Л., Каенкулова Э.И., Летута У.Г.
Оренбургский университет, Оренбург

Показано, что из-за антисимметрии полной волновой функции двух электронов гамильтониан сверхтонкого взаимодействия (СТВ) должен иметь вид

$$H_{СТВ} = a(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)\vec{I},$$

где константа СТВ $a = (8\pi/3)g\beta g_n\beta_n\varphi_u(\vec{r}_A)\varphi_g(\vec{r}_A)$, $\varphi_u(\vec{r}_A)$ и $\varphi_g(\vec{r}_A)$ – волновые функции триплетного и синглетного состояния в месте расположения ядра \vec{r}_A . Такое сверхтонкое взаимодействие способно смешивать синглетные и триплетные состояния в области квазипересечения триплетных и синглетных энергетических уровней. Из-за антисимметрии полной волновой функции синглет триплетная эволюция обязательно сопровождается перераспределением электронной плотности фермент-субстратных комплексов.

Таким образом, совместное действие магнитного поля и СТВ с магнитным ядром изотопа ^{25}Mg способны объяснить экспериментально наблюдаемые особенности магнитно-полевых зависимостей эффективности внутриклеточного синтеза АТФ в клетках *E. coli*.

Формирование фазовочистых гексаалюминатов лантана при умеренных температурах методом Pechini с использованием углеродного core-shell темплата

Беспалко Ю.Н., Стояновский В.О., Ведягин А.А., Володин А.М.
ИК СО РАН, Новосибирск

Сложные оксиды на основе алюминия со структурами магнетоплюмбита привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и высокой термической стабильности [1]. Системы на основе гексаалюминатов лантана представляют значительный интерес для каталитических применений: высокотемпературное каталитического сжигание CH_4 , разложение N_2O , парциальное окисление C_3H_8 .

Стандартный твердофазный метод синтеза фазовочистых гексаалюминатов лантана из исходных оксидов La_2O_3 и Al_2O_3 требует высоких $>1400^\circ\text{C}$ температур и длительного времени. Кроме того, материалы получают с низкой поверхностью Суд. $<10 \text{ м}^2/\text{г}$. С помощью же традиционных методов синтеза, таких как золь-гель и соосаждение, позволяющих проводить синтез при умеренных температурах до 1300°C не удастся получать фазовочистые гексаалюминаты.

Поэтому одной из важных проблем последних лет является поиск и разработка методов синтеза этих соединений при умеренных температурах с малым размером частиц и большой площадью поверхности, которые расширили бы область применения гексаалюминатов в катализе, где доступная поверхность и фазовая чистота является важными факторами.

Один из наиболее привлекательных традиционных методов синтеза является золь-гель-метод с использованием углерода в качестве темплата, позволяющий получать алюминаты с поверхностью $S_{уд.} \sim 40-80 \text{ м}^2/\text{г}$. В данной работе мы хотим акцентировать внимание на возможность предотвращения образования примесных фаз моноалюмината и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стабилизируя размер частиц в ходе синтеза модифицированным методом Pechini с использованием углеродного core-shell темплата (углеродного нанореактора [2]).

С помощью ряда физико-химических методов проведено сравнительное исследование образования фаз LaAlO_3 и $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ в углеродной оболочке при температурах до 1300°C . Полученные данные указывают на существование минимального размера термодинамической стабильности для формирования фазы LaAlO_3 порядка $D \sim 10 \text{ нм}$. Обнаружено, что при синтезе $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ и $\text{PrAl}_{11}\text{O}_{18}$ в углеродной оболочке в диапазоне температур $1200-1300^\circ\text{C}$ именно углеродное покрытие стабилизирующее размер частиц препятствует образованию примесных фаз моноалюмината и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и реализуется механизм одностадийного синтеза гексаалюмината из исходной высокодисперсной оксидной фазы. Предложенная модифицированная методика Pechini позволяет получать фазово-чистые гексаалюминаты с характерной $S_{уд.} \sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$ после выжигания углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00660а

[1] M. Tian, X.D. Wang, T. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1984-2004.

[2] A.M. Volodin, A.F. Bedilo, V.O. Stoyanovskii, V.I. Zaikovskii, R.M. Kenzhin, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, *RSC Adv.* 7 (2017) 54852–54860.

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" (Russian Chemical Bulletin): возможности и перспективы

Боганова Л.И., Коннова Г.Н.

ИОХ РАН, Москва

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая" — ежемесячное издание Российской академии наук. Учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Журнал был основан в 1936 г. и с 1952 г. переводится на английский язык. Издание английской версии журнала под названием «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляет издательство Springer and Business Media, Inc.

Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, ChemWeb, EBSCO Academic Search, INIS Atomindex, OCLC WorldCat Discovery Service, ProQuest Materials Science & Engineering Database, Reaction Citation Index, Reaxys и другими научными базами данных.

В журнале публикуются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований (независимо от национальной и ведомственной принадлежности авторов) в виде обзоров, статей аналитического и прогнозного характера.

Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования в ходе подготовки рукописи к публикации.

Журнал имеет импакт-фактор, равный 1.014 за 2018 г. (5-летний — 0.9) и выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии доступны на сайте e-library (www.e-library.ru, русскоязычная версия, полностью с 1966 г.) и SpringerLink (<https://link.springer.com/journal/11172>, англоязычная версия, с 1952 г.).

Бюро Редколлегии журнала планирует издать специализированный выпуск по материалам, которые представлены на XXXII Симпозиуме «Современная химическая физика».

Приглашаем участников Симпозиума, которые могут представить интересный материал, отражающий фундаментальные исследования в химии и междисциплинарных областях, принять участие в подготовке этого выпуска.

Рукописи следует направлять в редакцию журнала по адресу: incoming@iocs.ac.ru; тел. редакции: +7(499) 137-6997.

Квантово-химическое исследование реакций взаимодействия оксидов железа Fe_2 , Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с молекулами H_2 , O_2 и N_2 в газовой фазе

Гуцев Л.Г.¹, Гуцев Г.Л.², Алдошин С.М.¹, Боженко К.В.¹, Утенышев А.Н.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. Florida A&M University, Tallahassee, Florida 32307, United States.

Целью работы является поиск переходных состояний (ПС) реакций взаимодействия оксидов железа Fe_2 , Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с молекулами H_2 , O_2 и N_2 в газовой фазе, ведущих к их диссоциации на полученных частицах. Определение энергий связи этих молекул с кластерами Fe_2 , Fe_2O_2 и Fe_2O_4 и сравнение спинов основных состояний продуктов и исходных комплексов. В связи с этим выполнены квантово-химические расчеты геометрических и электронных структур кластеров Fe_2 , Fe_2O_2 и Fe_2O_4 со всеми возможными для них значениями спиновой мультиплетности. Рассчитаны ПС реакций их взаимодействия с молекулами H_2 , O_2 и N_2 в газовой фазе. Рассчитаны

геометрические и электронные структуры продуктов данных реакций - Fe_2H_2 , Fe_2O_2 , Fe_2N_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{N}_2$ также со всеми возможными для них значениями спиновой мультиплетности. Все расчеты выполнены в рамках метода DFT (приближение BPW91/6-311+G*) по программе GAUSSIAN-09. Показано, что $\Delta Q (\text{Fe}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{H}_2) < \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{H}_2) < \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2)$, $\Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{O}_2) > \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2) > \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2)$. Для реакций с N_2 $\Delta Q (\text{Fe}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{N}_2) < \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{N}_2) > \Delta Q (\text{Fe}_2\text{O}_4\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{N}_2)$. Работа выполнена по программе РАН № гос. регистрации № АААА-А18-118030290068-6.

Влияние генов *waxy*, *amilosa extender* и *sugary* на термодинамические и физико-химические особенности крахмалов кукурузы (*Zea mays* L.)

Вассерман Л.А.¹, Гольдштейн В.Г.², Хатефов Э.Б.³

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ВНИИ Крахмалопродуктов, Московская область
3. ВИР, Санкт-Петербург

Изучены физико-химические и термодинамические свойства крахмалов, экстрагированные из нескольких сортов кукурузы, относящихся к разным генотипам. Среди исследованных крахмалов кукурузы выделено 4 группы крахмалов, относящихся к *wx*-, *ae*-, *su*- и смешанного генотипам. Показано, что крахмалы *su* генотипа характеризуются самыми мелкими по размерам гранулами крахмала по сравнению с крахмалами *wx* и *ae* генотипов. Методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии получены термодинамические параметры плавления исследуемых крахмалов кукурузы. Установлено, что увеличение содержания амилозы в кукурузных крахмалах *wx* и *ae* типов сопровождается уменьшением термодинамических параметров их плавления, что сопровождается накоплением дефектных структур в исследуемых крахмалах. При этом крахмалы *ae* и *su* генотипов обладают более упорядоченной структурой, чем крахмалы *wx* генотипа. Термодинамические параметры диссоциации (температура (T_{aml}) и энтальпия (H_{aml})) амилозо-липидных комплексов для *ae* и *wx* генотипов кукурузных крахмалов практически одинаковые, в случае *su* генотипа получены более высокие значения температуры и энтальпии диссоциации амилозо-липидного комплекса по сравнению с соответствующими значениями для *ae* и *wx* генотипов кукурузных крахмалов. Толщина кристаллических ламелл (L_{crl}) для всех исследуемых генотипов крахмалов практически не зависит от содержания амилозы и генотипа крахмала. Таким образом, термодинамические параметры плавления исследуемых кукурузных крахмалов определяются как содержанием амилозы в них, так и особенностями генотипа крахмала. Вязкостные характеристики в изученных крахмалах уменьшались при увеличении содержания амилозы и не зависят от генотипа крахмала.

Фотоактивные бис-стирилбензохинолиновые диады: преимущества и недостатки симметричной и несимметричной архитектуры построения молекул диад

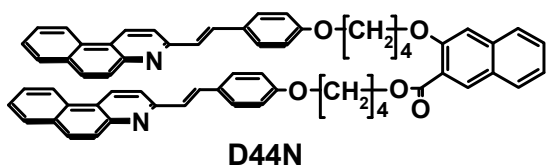
Будыка М.Ф.¹, Гавришова Т.Н.¹, Ли В.М.¹, Поташова Н.И.¹,
Дозморов С.А.², Федулова Ю.А.²

¹ИПХФ РАН, г. Черноголовка

²ФФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Фотохромы – производные 3-стирилбензо[*f*]хинолина (SBQ) обладают редким сочетанием свойств – они имеют высокие (> 0.1) квантовые выходы как фотоизомеризации (ФИ), так и флуоресценции *транс*-изомеров. Вследствие этого они используются для дизайна бифотохромных диад, которые могут выполнять функции фотонных молекулярных логических вентилях (МЛВ). При это возможны две архитектуры построения молекулы диады – симметричная, в случае использования одинаковых фотохромов, и несимметричная, если два фотохрома разные. Оба варианта имеют свои преимущества и недостатки.

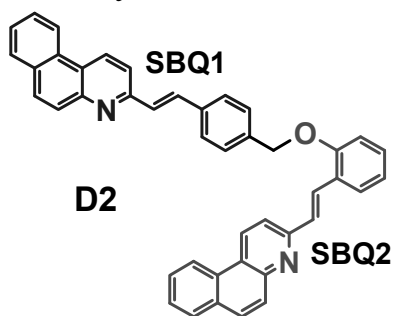
В диаде D44N два одинаковых SBQ фотохрома соединены с нафтиленовым каркасом двумя мостиками по 4 метиленовых группы в каждом.



Под действием света в диаде наблюдаются конкурентные реакции ФИ и [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), обе реакции являются обратимыми.

Преимуществом симметричной диады D44N является образование эксимера между двумя SBQ фотохромами, флуоресценцию которого можно было бы использовать в качестве выходного сигнала МЛВ, однако наличие побочной реакции ФЦП является недостатком, который мешает такому применению.

В диаде D2 два разных СБХ фотохрома, SBQ1 и SBQ2, соединены между собой двухатомным мостиком, причем мостиковый атом кислорода входит в π -систему SBQ2.



Структура диады разработана таким образом, чтобы препятствовать реакции ФЦП. Действительно, в диаде отсутствует эта реакция, что является преимуществом, а недостатком является отсутствие флуоресценции эксиплекса.

Кроме того, вследствие несимметричной структуры, в диаде D2 наблюдается перенос энергии от SBQ1 на SBQ2, что приводит к тушению первого и сенсibilизации второго. Найдено, что при длительном облучении диады происходит побочная реакция, предположительно, фотоциклизация SBQ2.

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

Прочностные и теплофизические свойства полимерных композитов на основе графена полученные методом 3D печати

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

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

2. ФГУП НИИСК, Санкт-Петербург

3. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

3D печать все активней внедряется в современную промышленность. За последние 10 лет полимерные 3D принтеры из дорогостоящего оборудования превратились в доступное для широких масс устройство, позволяющее изготавливать высокоточные детали у себя дома. Однако, прочностные и теплофизические свойства конечных изделий не всегда могут удовлетворять предъявляемым требованиям. Использование же приема создания композиционных материалов (КМ) для улучшения свойств изделий крайне затруднено из-за сложности получения гомогенного распределения добавки.

В данной работе была разработана технология получения полимерных КМ с малослойным графеном (МГ), полученным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с помощью SLA метода 3D печати. Образцы КМ были получены путем отверждения устойчивых суспензий МГ в прозрачной фотополимерной смоле в концентрации 2 масс. %. Суспензии были изготовлены путем ультразвуковой обработки в течение 10 минут в ультразвуковой ванне. На рисунке 1 представлены результаты исследований твердости и теплопроводности образца из исходной фотополимерной смолы и КМ на базе фотополимерной смолы с 2 масс. % МГ, изготовленных при одинаковых условиях 3D печати.

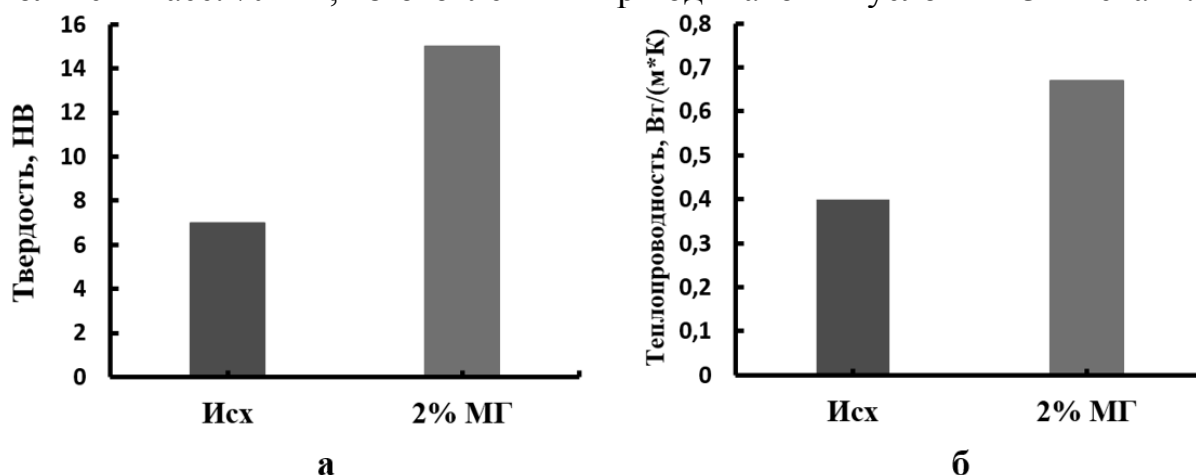


Рисунок 1. Результаты измерений твердости (а) и теплопроводности (б) эталонного образца и КМ с МГ.

Как видно из рисунка 1 введение 2 масс. % МГ привело к двухкратному росту твердости и росту теплопроводности на 67%, что связано с равномерным распределением МГ по объему КМ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-58-00056.

Твердопламенный синтез 2D нанюглеродов и их применение при формировании взрывчатых составов повышенной безопасности

Возняковский А.П.¹, Илюшин М.А.², Возняковский А.А.³

1. ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург
2. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург
3. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Важным требованием к взрывчатым веществам, применяемых в процессах породоразрушения, является обеспечение максимальной безопасности их использования. Для достижения повышенных параметров безопасности используют два подхода: исключение использования инициирующих взрывчатых систем из сборки заряда и исключение электрического метода возбуждения взрыва. К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых продемонстрировано, что обеспечение этих двух взаимодополняющих требований может быть реализовано при использовании лазерного инициирования энергонасыщенных композитов промотируемых включением в состав заряда 2D нанюглеродов [например, работа 1 и ссылки в ней]. Таким образом, существенный интерес как с точки зрения практики, так и научной точки зрения является разработка методики получения 2D нанюглеродов в количествах достаточных для обеспечения взрывных работ. Для решения этой задачи мы предлагаем получать 2D нанюглероды карбонизацией биополимеров в условиях процесса твердопламенного горения. Как нами показано в ходе выполнения данной работы, с этой целью можно использовать как индивидуальные биополимеры (крахмал, целлюлоза), так и сложноорганизованные биообъекты (лигнин). Полученные продукты характеризуются сходными морфометрическими параметрами, характерными для 2D графеновых структур. Влияние природы исходного биополимера наиболее четко прослеживается на величинах удельной поверхности, которая варьируется от 436 м²/г для карбонизированного крахмала (*SC*) до 621 м²/г для карбонизированной целлюлозы (*GC*). Для экспериментов с энергонасыщенными веществами (энергонасыщенная соль кобальта – ЭНК) был использован *SC*. В представленной работе было изучена фотоинициация лазерного излучения (976 нм) на заряд комплекса ЭНК (97%) + 3% *SC*. Анализ совокупности полученных в ходе работы экспериментальных данных позволяет предположить, что инициирование взрывчатого разложения композиционного материала ЭНК/*SC* происходит вследствие возникновения фототока в графеновой компоненте под воздействием когерентного лазерного излучения с длиной волны 976 нм.

[1] Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков, А.Г. Зегря, В.А. Брагин, И.А. Оськин, У.М. Побережная // ЖТФ 2020, 90, (10), 1718

Исследование адсорбции органических соединений из водных растворов термически расширенным графитом методом ЯМР ^1H спектроскопии

Войташ А.А.^{1,2}, Ракша Е.В.¹, Берестнева Ю.В.², Савоськин М.В.¹

1. ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

2. ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград

В работе выполнено исследование процесса адсорбции ацетона, ацетонитрила, 1,4-диоксана из их водных растворов углеродным сорбентом – термически расширенным графитом (ТРГ). Выбор сорбируемых соединений обусловлен их хорошей растворимостью в воде, широким промышленным применением и простотой идентификации методом ЯМР ^1H спектроскопии.

ЯМР ^1H спектроскопические исследования выполнены на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц – ^1H). Во всех экспериментах в качестве внешнего стандарта использовали ацетон- d_6 ($\delta = 2,74$ м.д.). При обработке экспериментальных данных использовали величину изменения химического сдвига протонов соответствующего вещества в растворе ($\Delta\delta$, м.д.).

Полученные в результате исследований изотермы адсорбции обрабатывали с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Термодинамические параметры для указанных органических соединений (константы адсорбции и энергии Гиббса) приведены в таблице 1.

Название вещества	Уравнение Фрейндлиха			Уравнение Ленгмюра			ΔG , кДж/моль
	α , моль/г	$1/n$	γ	A_m , моль/г	K	γ	
Ацетон	0,49	0,49	0,99	0,97	1,08	0,93	-0,20
Ацетонитрил	0,71	0,17	0,96	1,06	2,03	0,90	-1,75
1,4-диоксан	0,17	0,39	0,97	0,29	1,49	0,98	-0,99

Таблица 1. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для изотерм адсорбции органических веществ

Для описания адсорбции исследуемых веществ подходят как модель Фрейндлиха, так и модель Ленгмюра, поскольку для данных моделей значения S и A обладают сильной корреляцией. Значения энергии Гиббса отрицательны, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции.

Пределные значения сорбционной емкости (A_m , г/г), определенные по модели Ленгмюра, составляют 56,35 г/г, 43,51 г/г и 25,55 г/г для ацетона, ацетонитрила и 1,4-диоксана соответственно.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50154.

Изменение скорости термической деструкции поликарбонатных пленок в присутствии наночастиц золота и сплава палладия с серебром

Волкова Н.Н.¹, Волков В.Т.^{1,2}, Богданова Л.М.¹, Спириин М.Г.¹

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Исследована кинетика термической деструкции поликарбонатных пленок, содержащих наночастицы золота и сплава палладия с серебром. металлы наносили распылением соответствующих мишеней в плазме аргона, средняя толщина нанесенного слоя наночастиц металла составляла 15, 10, 6 и 3 Å. 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 поверхностного плазмонного резонанса (ППР) оценены размеры и форма наночастиц.

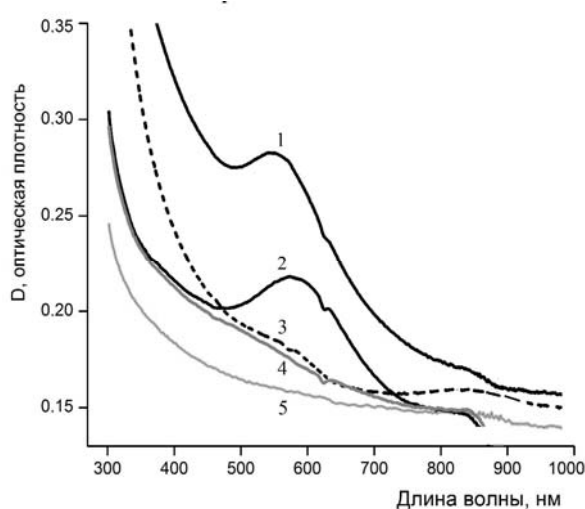


Рис. 1. Спектры поверхностного плазмонного резонанса поликарбонатных пленок, покрытых слоем золота толщиной 15 (1); 10 (2); 6 (3); 3 (4) и 0 Å (5), или 0.06 (1); 0.04 (2); 0.025 (3); 0.01 (4); 0 масс. % (5)

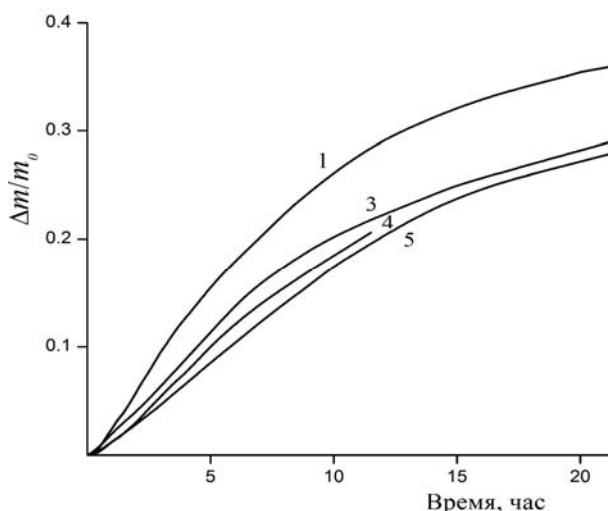


Рис. 2. Кинетические кривые относительного уменьшения массы при термодеструкции поликарбонатных пленок, содержащих: 0.06 (1); 0.025 (3); 0.01 (4) и 0 масс. % (5) наночастиц золота. Температура 327°C

Показано, что напыленные на поликарбонатные пленки слои золота состоят из сферических наночастиц. Скорость разложения полимерного нанокомпозита увеличивается с ростом концентрации наночастиц золота, но, что удивительно, падает с увеличением концентрации наночастиц, состоящих из сплава 80% Pd и 20% Ag.

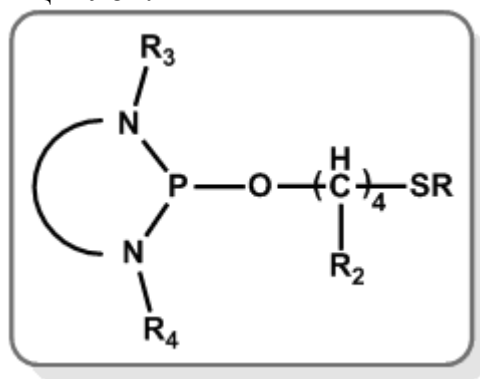
Работа выполнена по темам Государственного задания: 0089-2019-0005, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9 и 0089-2019-0017

Диамидофосфитные производные 1,4-тиоэфирспиртов как лиганды для энантиоселективного Pd-катализируемого аллилирования

Гаврилов В.К., Максимова М.Г.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

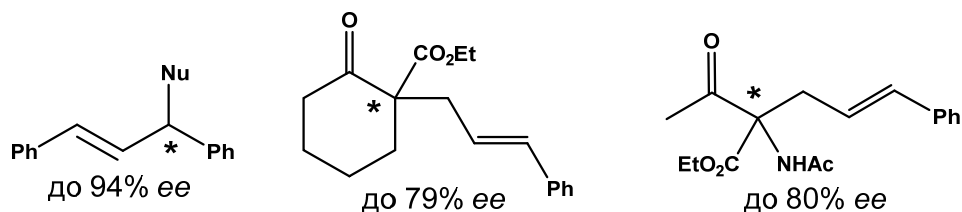
P,S-бидентатные лиганды фосфитного типа составляют немногочисленную группу хиральных индукторов, применяемых в металлокомплексном катализе. Все известные хиральные *P,S*-бидентатные лиганды фосфитной природы располагают однотипными фосфорными центрами на основе биснафтолов, бисфенолов либо фенола; примеры *P,S*-бидентатных диамидофосфитов крайне немногочисленны.

Прямым фосфорилированием различных 1,4-тиоэфирспиртов получена библиотека неизвестных ранее *P,S*-бидентатных диамидофосфитных лигандов, в том числе располагающих асимметрическими атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов.



Новые лиганды легко очищаются методом флэш-хроматографии, способны к длительному хранению в сухой атмосфере и могут быть наработаны в количестве нескольких граммов. Их строение было доказано с привлечением данных спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P (в т. ч. методов двумерной ЯМР-спектроскопии ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{13}C HMBC) и элементного анализа.

Они исследованы в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с участием диметилмалоната и пирролидина, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом и этил-2-ацетиамидо-3-оксобутаноатом.



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

Исследование электрофотофизических характеристик ИК-фотодетекторов на основе коллоидных квантовых точек PbS

Бричкин С.Б.^{1,2}, Гак В.Ю.^{1,2}, Спириин М.Г.^{1,2}, Гадомская А.В.^{1,2},
Бочарова С.И.², Разумов В.Ф.^{1,2,3}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. НИУ МФТИ, Долгопрудный
3. ФФФХИ МГУ, Москва

Фотодетекторы инфракрасного диапазона (ИКФД) в настоящее время широко используются для приборов ночного видения, систем связи, медицинской визуализации, зондирования атмосферы, контроля окружающей среды, в спектральных научных приборах и т. д. Одной из важнейших задач разработчиков ИКФД нового поколения является повышение их рабочей температуры. За последние два десятилетия появилось много новых перспективных структур, способных снизить стоимость ИК-детекторов и улучшить характеристики работы при высоких температурах. К таким структурам относятся ИКФД на основе коллоидных квантовых точек (ККТ). Фотодетектирование в ИКФДККТ основано на фотопроводимости твердых пленок, состоящих из наночастиц. Для них может быть достигнут высокий коэффициент токовой чувствительности.

Целью данной работы было исследование электрофотофизических характеристик лабораторных образцов ИКФД на основе ККТ PbS двух различных средних размеров — 3,0 и 4,4 нм, нанесенных на золотые гребенчатые электроды методом «*dip-coating*». Толщина каждого наносимого слоя соответствует примерно 7–10 нм, то есть 2–3 слоям плотно упакованных ККТ с лигандной оболочкой. Молекулы олеиновой кислоты, образующие лигандные оболочки синтезированных ККТ, полностью заменялись на ионы S^{2-} в процессе обработки нанесенного слоя в растворе Na_2S в формамиде. В результате обработки проводимость слоя резко возрастает. Из данных АСМ-исследований следует, что полученный слой достаточно равномерный, не содержит пустот и трещин.

Измерены вольт-амперные характеристики образцов в процессе послойного нанесения ККТ и замены их лигандной оболочки для каждого из слоев, при действии света галогенной лампы или полупроводниковых лазеров. Получены значения фотопроводимости образцов, продемонстрирована возможность создания фотодетекторов на основе ККТ PbS, обладающих высокой чувствительностью к ИК-свету. По мере наращивания фоточувствительного слоя величина приведенной фотопроводимости G/D существенно возрастает. Это является показателем улучшения качества слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке Правительства Российской Федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

Исследование особенностей активации фотопроводимости тонких пленок теллурида кадмия смесями галогенидов магния

Гапанович М.В.¹, Луценко Д.С.², Рабенко Е.В.¹, Грищева А.П.³, Новиков Г.Ф.^{1,3}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

3. МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, г. Москва

В работе исследована возможность снижения температуры активации фотопроводимости тонких (1÷4 мкм) пленок теллурида кадмия, применяемых для создания солнечных батарей, смесями галогенидов магния. Пленки были получены методом вакуумного испарения (PVD) на подложках стекло и стекло/Мо. На полученные образцы напыляли слои безводных $MgCl_2$ и $MgBr_2$, при этом соотношение их толщин варьировалось. Отжиг полученных структур проводился в инертной атмосфере в течение $t=30$ мин в диапазоне температур $T=200\div 450$ °С, после чего образцы промывались деионизированной водой для удаления галогенидов магния и высушивались. Исследование фотопроводимости проводилось в фотоэлектрохимической ячейке [1] при освещении образцов импульсным светом металгалогенной лампы. На рис. 1 представлен 3d-график амплитуды плотности фототока от температуры отжига

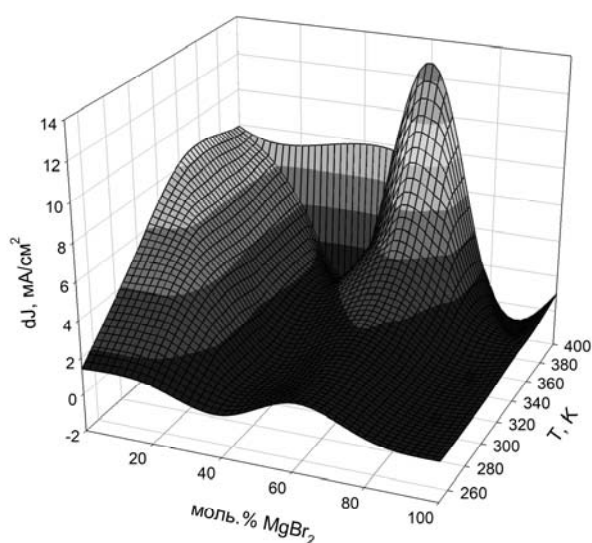


Рис. 1. Зависимость фотопроводимости от температуры и концентрации $MgBr_2$ в смеси.

и состава активационной смеси. Соотношение $CdTe$ к активатору было 1:6. Из рисунка видно, что на зависимости наблюдается максимум плотности фототока для состава активационной смеси 40 моль.% $MgCl_2$ и 60 моль.% $MgBr_2$ и $T=400$ °С. При этом стандартная температура активации пленок $CdTe$ $T=430-450$ °С [2]. Исследование образцов методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости показало, что времена жизни фотогенерированных носителей тока при этом не зависят от состава активационной смеси и составляют $\tau\sim 5$ нс.

Работа выполнена с использованием УНУ «Микроволновая фотопроводимость 36 ГГц» в рамках госзадания №0089-2019-0003.

Литература

1. Damodar Das V., Damodare L. // Materials Chemistry and Physics. – 1998. – N. 56. P. 116–124.
2. A. Luque, S. Hegedus, «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering». A John Wiley and Sons Publication. 2011. 1128 p

Исследование процессов гибели избыточных носителей тока в четверных соединениях меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnSe}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.2$)

Гапанович М.В.¹, Рабенюк Е.В.¹, Урханов О.Ю.¹, Седловец Д.М.²,
Новиков Г.Ф.^{1,3}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка
3. МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, г. Москва

В последние десятилетия для создания экологически чистых дешевых тонкопленочных солнечных элементов широко исследуются материалов со структурой кестерита $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ZnSnS}_{4-y}\text{Se}_y$. Однако, несмотря на то, что данные материалы обладают рядом преимуществ, к настоящему времени КПД солнечных элементов на их основе не превышает 13%. Имеется предположение, что из-за близости ионных радиусов цинка Zn^{2+} и Cu^+ образуется большое количество антиструктурных дефектов Cu_{Zn} и Zn_{Cu} , которые являются ловушками для носителей тока. Поэтому существенный научный и практический интерес представляет замена ионов в катионной подрешетке данного материала ионами с большим радиусом. Одним из таких материалов могут быть четверные соединения меди с общей формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnSe}_{4-y}\text{S}_y$ [1].

Образцы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnSe}_4$ (CNTSe) ($0 \leq \delta \leq 0.2$) получены методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Ni, Sn и Se [2]. Состав полученных образцов подтвержден методом рамановской спектроскопии ("Bruker Senterra micro-Raman system", излучение 532 нм). Анализ данных показал, что образцы с $\delta=0$ и 0.1 однофазны, тогда как для $\delta=0.2$ наряду с линиями, характерными для CNTSe наблюдаются линии примесных фаз.

Для исследования процессов гибели фотогенерированных носителей тока применен метод время-разрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц ($t_{\text{раз}}=5$ нс) при комнатной температуре [3]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}}=8$ нс, $I=10^{15}$ фотон/см² за имп.). Анализ данных показал, что обратное время полуспада фотоотклика было много меньше скорости гибели избыточных носителей тока, что не позволило напрямую измерить их времена жизни. Зависимости амплитуды фотоотклика от I практически для всех образцов были нелинейные, что свидетельствовало об интенсивной гибели носителей тока во время импульса генерации. Полученные оценки времен жизни носителей тока в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{NiSnSe}_4$ оказались сравнимы с временами жизни для кестеритов CZTS [3].

Работа выполнена с использованием УНУ «Микроволновая фотопроводимость 36 ГГц» в рамках госзадания №0089-2019-0003.

Литература

1. S. Rondiya, N. Wadnerkar, Y. Jadhav, S. Jadhkar, S. Haram, M. Kabir, // Chem. Mater., 2017, V.29, P. 3133–3142
2. Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Урханов О.Ю., и др. // Физика и техника полупроводников, 2020 (в печати)
3. Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович, В.Ф. Гременок и др. // Физика и техника полупроводников, 2017, Т. 51, Вып. 1. С. 22-25

Исследование интеркаляции катионов лития в ферроценил-фосфиновые координационные полимеры на основе Co(II) и Mn(II)

Герасимова Т.П., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Кацюба С.А.,
Милюков В.А., Будникова Ю.Г.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

Развитие в последнее десятилетие современных устройств – мобильных телефонов, ноутбуков, камер и т.д. – требует сопутствующего прогресса в области источников питания. Литий-ионные аккумуляторы (Li-ion batteries, LIB) привлекают большое внимание для этих целей, являясь удобным, портативным, перезаряжаемым и дешевым накопителем энергии. Одним из ключевых объектов исследования для проектирования LIB являются координационные полимеры (КП), которые сочетают в себе высокую площадь поверхности, хорошую электропроводность, индивидуальный размер пор с контролируемой морфологией и многофункциональностью и, таким образом, могут использоваться для электродных материалов. Работа LIB основана на интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в КП. Понимание процессов интеркаляции Li^+ в КП может быть достигнуто с помощью квантово-химических расчетов.

Недавно были синтезированы новые поли(M-1,1'-ферроцендиил-бис(Н-фосфинаты)), где M = Co(II), Mn(II) (рис.1), представляющие перспективные объекты для конструирования LIB на их основе.

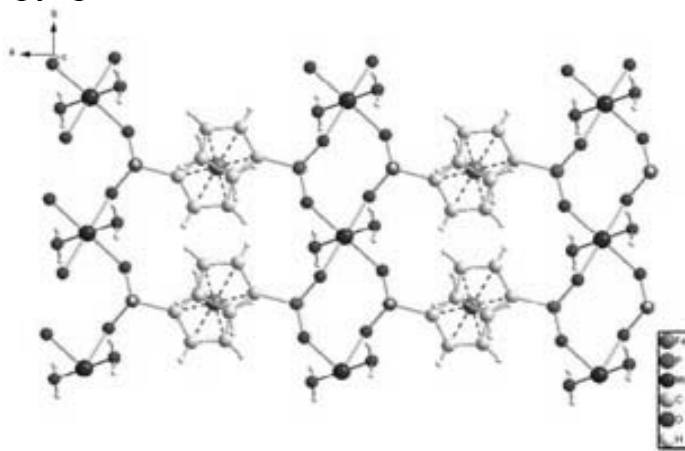


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки КП.

В данной работе методами теории функционала плотности была оценена возможность интеркаляции ионов Li^+ в полученные полимеры. Было показано, что ключевую роль в интеркаляции ионов Li^+ играют ферроценовые фрагменты. Связывание лития происходит в результате взаимодействия Li^+ с циклопентадиенилом, возможна также интеркаляция по так называемой «планетарной» модели – к атому железа. Включение ионов лития приводит к восстановлению ионов Co(II)/Mn(II). Рассмотренные в работе бинарные модели свободно могут включать 2 катиона, включение большего числа Li^+ приводит к значительным искажениям структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10139).

Определение характеристик аморфных ферромагнитных микропроводов для магнитных сенсоров

*Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Любимов Б.Я.¹, Попова А.В.¹, Одинцов В.И.¹,
Машера В.С.³, Гудошников С.А.^{1,3},*

1. ИЗМИРАН, г. Москва
2. Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва
3. НИТУ «МИСиС» г. Москва

В аморфных ферромагнитных микропроводах на основе Co , покрытых стеклянной оболочкой, наблюдается эффект гигантского магнитоимпеданса (ГМИ эффект). Такие микропровода весьма перспективны для создания миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ датчиков [1]. Для изготовления магнитного ГМИ датчика хорошего качества микропровод должен быть тщательно отобран по ряду параметров, включающих его магнитные (поле анизотропии, константа магнитострикции) и рабочие характеристики (нулевое смещение, гистерезис, линейность и др.). В предыдущих работах, [2], было показано, что модифицированный метод малоуглового вращения вектора намагниченности (МВВН) позволяет определить поле анизотропии, H_a , и константу магнитострикции λ_s микропроводов за счет измерения второй гармоники сигнала наводимого в измерительной катушке в области полей $H > H_a$.

В данной работе метод МВВН расширяется и используется для тестирования микропровода как в области полей $H > H_a$, так и в области малых полей $H \leq H_a$. Во время эксперимента через микропровод протекает миллиамперный переменный ток частотой 5 кГц и измеряется амплитуда второй гармоники электродвижущей силы (ЭДС), частотой 10 кГц, возникающей в измерительной катушке, в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля, при разных воздействующих механических растягивающих напряжениях. Получаемые зависимости позволяют определить смещение нуля, линейность, гистерезис и коэффициент передачи ГМИ датчика в области малых магнитных полей $H \leq H_a$. Для интерпретации полученных результатов предложена упрощенная низкочастотная модель отклика микропровода. Модель позволяет наглядно проанализировать влияние различных параметров микропровода и действующих полей на процесс его перемагничивания. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных, представленных в работе, позволяет выбрать микропровода с параметрами, необходимыми для изготовления высококачественных магнитных ГМИ датчиков.

[1] S. Gudoshnikov, et al., Phys. Status Solidi A 211 № 5 (2014) 980- 985.

[2] S. Gudoshnikov, et al., J. Magn. Magn. Mater. 387 (2015) 53-57.

Терморасширенный графит как предшественник углеродных наночастиц различной морфологии

Давыдова А.А.¹, Берестнева Ю.В.², Ракша Е.В.¹, Осколкова О.Н.¹,
Гнатовская В.В.¹, Сухов П.В.¹, Глазунова В.А.³, Савоськин М.В.¹

1. ГУ "ИНФОУ", Донецк
2. ФНЦ агроэкологии РАН, Волгоград
3. ДонФТИ, Донецк

Предложен метод получения углеродных наночастиц путем расслоения терморасширенного графита (ТРГ) в смеси N,N-диметилформаид : вода (9 : 1 по объему) под действием ультразвука с различной частотой и мощностью. Для реализации этой задачи был синтезирован и исследован нитрат графита, соинтеркалированный этилформиатом и уксусной кислотой. Полученный интеркалат проявляет высокую способность к термическому расширению: его коэффициент вспучивания составляет $378 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. ТРГ, образующийся из соинтеркалата нитрата графита с этилформиатом и уксусной кислотой в ударном режиме нагрева ($900 \text{ }^\circ\text{C}$), использовали для получения дисперсий углеродных наночастиц. Образование углеродных наночастиц подтверждено просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

Установлено, что при расслоении ТРГ в указанной среде под действием ультразвука (1 час, 40 кГц, 70 Вт) образуются малослойные графеновые частицы (рис. 1 – а), плоскостные размеры которых достигают нескольких десятков микрометров. Для образовавшихся графеновых листов была получена микроэлектронограмма, представленная на рис. 1. – а, на которой видны точечные рефлекссы. Это свидетельствует о том, что полученные наночастицы находятся в кристаллическом состоянии. При изменении условий ультразвуковой обработки (1 час, 22 кГц, 315 Вт) наблюдается уменьшение плоскостных размеров графеновых листов (рис. 1 – б) и образование в системе наносcrollов, диаметр которых составляет 30 – 80 нм, а длина – от 140 до 200 нм.

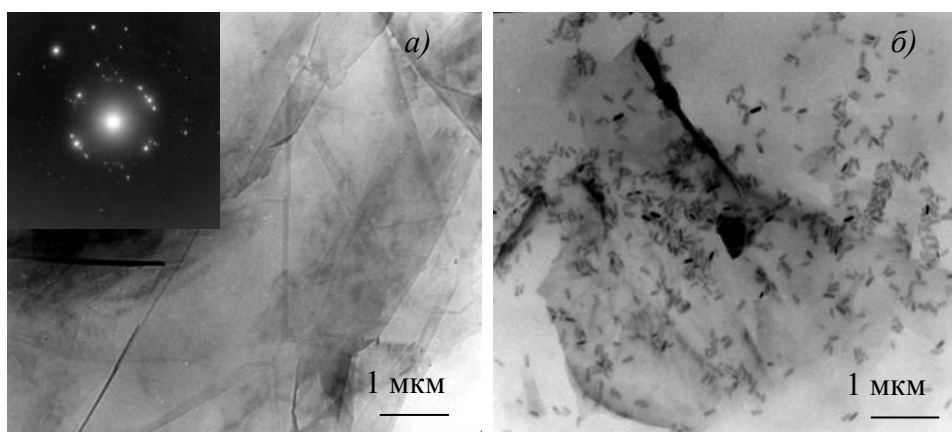


Рис. 1. – Типичные ПЭМ-микрофотографии углеродных наночастиц, полученных путем расслоения ТРГ под действием ультразвука

Исследование плазмонных свойств наноструктурированных золотых островковых плёнок термоосажденных на кварцевую поверхность.

Демшикевич Е.А., Матвеева К.И., Зюбин А.Ю., Самусев И.Г.
ФГАОУВО «БФУ им. И. Канта», Калининград.

Наночастицы (НЧ) золота являются распространенной основой сенсоров для биомедицинских применений. Такие частицы обладают способностью усиления флуоресценции благодаря индуцируемому вблизи поверхности металлической частицы явлению поверхностного плазмонного резонанса, являющимся важным практическим инструментом для исследований молекулярной структуры и детекции разнообразных веществ в фундаментальной и прикладной науке.

В представляемой работе отражены результаты исследований по разработке методологии создания модифицированных гидрозолями золотых наночастиц размером 32 нм островковых кластеров на кварцевых поверхностях. Показано, что порядок усиления сигнала комбинационного рассеяния света поверхностными плазмонами наночастиц золота для молекул красителя родамина 6Ж может достигать 10^4 - 10^5 раз. Для создания наночастиц золота в работе использовался контролируемый синтез их гидрозолей методом восстановления из соли HAuCl_4 . Размер полученных частиц и свойства плазмонного поглощения гидрозолей были исследованы с помощью методов фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии соответственно. Золи адсорбировались на химически очищенные кварцевые стекла. Для исследования спектров гигантского комбинационного рассеяния использовался спектрометр комбинационного рассеяния Centaur U HR (ООО

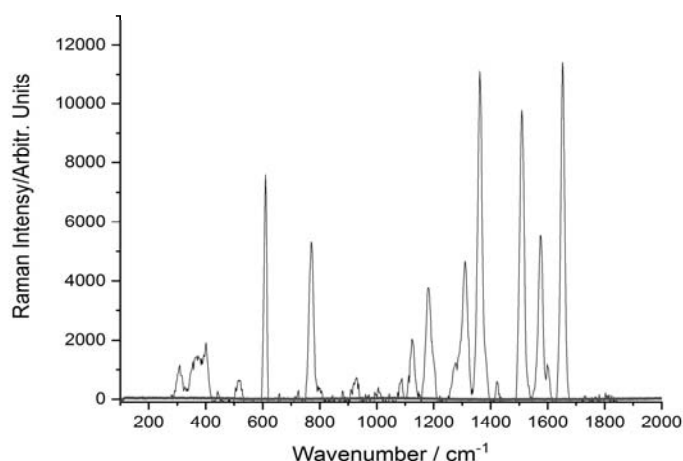


Рис. 1. Спектр гигантского комбинационного рассеяния красителя родамина 6Ж на поверхности островковой пленки золота (синяя линия) и контроля родамина 6Ж на поверхности кварцевого стекла (красная линия).

«Наноскантехнология», Россия и ЗАО «SolarLS», Республика Беларусь), на котором, помощью DPSS лазера Cobolt Samba ($\lambda = 532$ нм) мощностью 50 мВт были получены спектры гигантского комбинационного рассеяния молекул родамина 6Ж ($C=5 \cdot 10^{-5}$) адсорбированных на слое термически нанесенных на кварцевое стекло гидрозолей. Для каждого образца был рассчитан порядок усиления сигнала комбинационного рассеяния.

В работе показана перспективность использования предложенного подхода как эффективного метода для исследования широкого круга соединений с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Исследование выполнено за счет средств по Программе повышения конкурентоспособности БФУ им. И. Канта (5-100)

О применимости формулы Слэтера для оценки T_c Н-связанных сегнетоэлектриков типа KDP

Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.
ИОНХ РАН, Москва

Рассмотрено влияние последовательного расширения модельного кластера на оценки критической температуры T_c сегнетоэлектрического фазового перехода в KDP. Показано, что с 90% точностью T_c зависит от разности энергий базовых конфигураций (СЭ и АСЭ) упорядочения протонов вне зависимости от размера кластера.

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

Композиты «ядро–оболочка» на основе наноалмазов детонационного синтеза.

*Суцев В.Г.¹, Долматов В.Ю.¹, Озерин А.Н.², Myllymaki V.³, Vehanen A.³,
Малыгин А.А.⁴, Дорохов А.О.⁵, Марчуков В.А.¹, Алмазова Н.С.¹*

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

² ФГБУН ИСПМ РАН, Москва, Россия

³ CarbodeonLtd. Oy, Ваанта, Финляндия

⁴ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

⁵ АО "Завод "Пластмасс", г. Копейск, пос. Советов, Россия

Целью работы является разработка методов получения группы графит-алмазных нанокомпозитов (ГАНК) вида «ядро – оболочка» на основе детонационного наноалмаза (ДНА), формирующимся за счет селективного окисления графит-графенового слоя взрывной алмазной шихты (АШ), первичный продукт детонационного синтеза) водными растворами азотной кислоты под давлением.

1) Исследовано окисление АШ водными растворами азотной кислоты под давлением в диапазоне температур 120–230°C при различных соотношениях реагентов. Определены температура, избыток и концентрация азотной кислоты,

позволяющие осуществить селективное окисление графитовой оболочки до заданного соотношения алмазной и графеновой фаз.

2) Предложена вероятная схема протекания реакции, как радикального цепного процесса, включающая в себя механизмы образования цепи и источники ее развития в ходе окислительного процесса с участием радикалоподобной двуокиси азота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112.

Перенос энергии с высоких электронных уровней молекул сенсibilизаторов в растворах бактерий

Дорофеев Д.В., Цюрко Д.Е.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В работе представлены результаты исследований повреждений бактерий, инициированных безызлучательным переносом энергии с высоковозбужденных уровней молекул сенсibilизаторов, связанных с мембранами клеток или внутриклеточными органеллами.

Объектами исследований служили палочковидные грамотрицательные и грамположительные бактерии *Escherichiacoli* и *Bacillussubtilis*. В качестве сенсibilизаторов выбраны ксантеновые красители-анионы с большим (0.70 – 0.98) квантовым выходом в триплетное состояние и красители-катионы родаминовой группы с квантовым выходом в триплетное состояние не превышающем 0.01. Возбуждение молекул в основной $S_0 \rightarrow S_1$ полосе поглощения производилось второй гармоникой лазера на YAG:Nd. Для заселения высоких синглетных S_n или триплетных T_m состояний молекул использовалось излучение лазера на красителях. Частота излучения лазера на красителях выбиралась меньше, чем частота $0-0$ перехода в исследуемых красителях, поэтому молекулы в основной $S_0 \rightarrow S_1$ полосе поглощения этим излучением не возбуждались, и оно использовалось только для обеспечения $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_m$ переходов. Эффективность переноса энергии оценивали по кинетике замедленной флуоресценции и фосфоресценции красителей, а также по кинетике затухания наведенного триплет-триплетного поглощения или синглет-синглетного просветления образцов.

На первом этапе исследована динамика заселенности различных энергетических состояний молекул при возбуждении интенсивным лазерным излучением и определено, какой из каналов - синглетный или триплетный - дает основной вклад в поглощение при заданных условиях облучения.

Обнаружено скачкообразное уменьшение интенсивности сигналов длительного послесвечения и наведенного поглощения после включения лазера на красителях, что указывает на резкое сокращение концентрации триплетных состояний молекул. Однако такой характер изменения кинетики

сигналов наблюдается как в чистых растворах, так и в растворах с бактериями и не зависит от количества микроорганизмов в среде.

В условиях наших экспериментов эффективность переноса энергии с высоких синглетных или триплетных уровней молекул сенсibilизаторов в планктонных растворах бактерий не превышала 10^{-3} . Этот канал инактивации микроорганизмов можно не учитывать при описании механизмов повреждения бактерий при совместном действии красителей и света.

Исследование динамики диссипативной двухуровневой квантовой системы в квазимонохроматическом электромагнитном поле

Дубина' Ю.М.

ИПУ РАН, Москва

1. Выбор модели $DQS2$

На Рис.1 представлена схема уровней $DQS2$, эти уровни, обозначенные символами $|1\rangle$ и $|2\rangle$, экспоненциально распадаются со скоростями γ_1, γ_2 благодаря взаимодействию с внешней средой, что и является причиной диссипации, то есть, $DQS2$ является открытой системой. Переходы между уровнями происходят при облучении классическим лазерным полем, имеющим частоту ω_L , близкую к собственной частоте – ω_{21} , характеризующей переходы между верхним и нижним состояниями $DQS2$. Параметр Ω_R – частота Раби, возникает при взаимодействии $DQS2$ с управляющим внешним воздействием – электромагнитным полем с амплитудой E_0 и частотой ω_L .

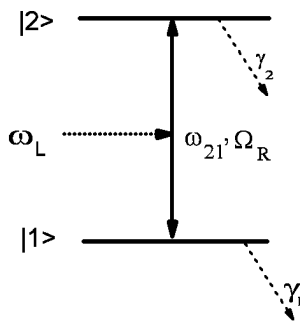


Рис. 1. Схема уровней $DQS2$ – $|1\rangle$ и $|2\rangle$, частота переходов между которыми – ω_{21} , параметры релаксации уровней – γ_1, γ_2 , частота Раби – Ω_R , параметр, возникающий при взаимодействии $DQS2$ с одноименным полем излучения, имеющим частоту – ω_L .

Полный гамильтониан $DQS2$, диаграмма уровней которой представлена на Рис.1, имеет

$$\text{вид: } H' = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\omega_{21} & -\Omega_R \text{co}L \\ -\Omega_R \text{co}L & \omega_{21} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где $\text{co}L \equiv 2 \cos(t\omega_L + \chi) = e^{i(t\omega_L + \chi)} + e^{-i(t\omega_L + \chi)}$, а

$\Omega_R = d \frac{E_0}{\hbar}$ – частота Раби, $e_{12} = d \cdot e^{i\chi}$ – матричный элемент электрического дипольного момента $DQS2$ с начальной фазой χ , которую мы полагаем равной нулю, и модулем d .

Следуя [1], запишем модифицированное уравнение Лиувилля-Неймана, описывающее эволюцию оператора плотности $DQS2$: $\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{2}(i[H, \rho] + \{\Gamma, \rho\})$,

где $H = \frac{H'}{\hbar}$, а матрица $\Gamma = \begin{bmatrix} \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_2 \end{bmatrix}$ феноменологически учитывает влияние окружающей среды. Представим это уравнение в следующей форме: $\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{2}(C\rho + \rho D)$, (2),

где $C = \begin{bmatrix} \gamma_1 - i\omega_{21} & -i\Omega_R \cos L \\ -i\Omega_R \cos L & \gamma_2 + i\omega_{21} \end{bmatrix}$, (3)

$$D = \begin{bmatrix} \gamma_1 + i\omega_{21} & i\Omega_R \cos L \\ i\Omega_R \cos L & \gamma_2 - i\omega_{21} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Преобразуем систему (2) с помощью приближения «вращающейся волны» [1] в матричную систему с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{2}(A\rho + \rho B), \quad (5)$$

где $A = \begin{bmatrix} \gamma_1 - i\Delta & i\Omega_R \\ i\Omega_R & \gamma_2 + i\Delta \end{bmatrix}$; $B = \begin{bmatrix} \gamma_1 + i\Delta & -i\Omega_R \\ -i\Omega_R & \gamma_2 - i\Delta \end{bmatrix} = A^*$; (6)

Здесь $\Delta = \omega_{21} - \omega_L$ – отстройка частоты поля облучения от собственной частоты $DQS2$. Благодаря независимости матриц A и B от времени, решение уравнения (5) формально представимо следующим образом:

$$\rho(t) = e^{-\frac{t}{2}A} \rho(0) e^{-\frac{t}{2}A^*}. \quad (7)$$

2. Решение системы (5) и его верификация

В результате реального вычисления матричной экспоненты $e^{-\frac{t}{2}A}$ получаем, с учётом формулы (7), точное решение матричного уравнения (5):

$$\rho(t) = exA_0 \cdot \rho(0) \cdot (exA_0)^* \cdot e^{-tG}, \quad (8)$$

где $exA_0 = \begin{bmatrix} ch\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right) - \frac{\gamma - i\Delta}{\sqrt{}} sh\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right), & -i\frac{\Omega_R}{\sqrt{}} sh\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right) \\ -i\frac{\Omega_R}{\sqrt{}} sh\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right), & ch\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right) + \frac{\gamma - i\Delta}{\sqrt{}} sh\left(\frac{t}{2}\sqrt{}\right) \end{bmatrix}$ (9)

а $\sqrt{} \equiv i\sqrt{\Omega_R^2 + \Delta^2 - \gamma^2 + 2i\gamma\Delta} \equiv SQ$, $\Delta \equiv \omega_{21} - \omega_L$, $\gamma \equiv \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}$, $G \equiv \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$, и

$SQ = sqr + i \cdot sqi$, где sqr и sqi – действительные числа, зависимости которых от

параметров $DQS2$ имеют вид: $sqr = -\sqrt{\frac{\sqrt{a_r^2 + a_i^2} - a_r}{2}}$, $sqi = \sqrt{\frac{\sqrt{a_r^2 + a_i^2} + a_r}{2}}$, и

$$a_r = \Omega_R^2 + \Delta^2 - \gamma^2, a_i = 2\gamma\Delta.$$

Исходя из формулы (8), после трудоёмких преобразований, получим выражения, отражающие процессы заселения состояния $|2\rangle$ и расселения состояния $|1\rangle$, соответственно :

$$P_2(t) = \frac{\Omega_R^2 \cdot SS(t)}{sqr^2 + sqi^2} e^{-t\Gamma}, \quad (10)$$

$$P_1(t) = \left[CC(t) + \frac{(\gamma^2 + \Delta^2)SS(t) - R(t)}{sqr^2 + sqi^2} \right] \cdot e^{-t\Gamma}, \quad (11)$$

где $SS(t) = \frac{1}{2} [ch(t \cdot sqr) - \cos(t \cdot sqi)]$, $CC(t) = \frac{1}{2} [ch(t \cdot sqr) + \cos(t \cdot sqi)]$, и

$$R(t) = \left[\gamma \cdot sh\left(\frac{t}{2} sqr\right) + \Delta \cdot \sin\left(\frac{t}{2} sqi\right) \right] \cdot sqr + \left[\gamma \cdot \sin\left(\frac{t}{2} sqi\right) - \Delta \cdot sh\left(\frac{t}{2} sqr\right) \right] \cdot sqi$$

Выражения (10) и (11) получены на основании точного аналитического решения матричной системы дифференциальных уравнений (5). Для верификации выражений (10), (11) разработана компьютерная программа, моделирующая решение системы (5), записанной в векторной форме. Эта программа изображает зависимости от времени заселённостей P_1 и P_2 в виде сплошных линий на графиках Рис.2. Кроме того, на этих же графиках представлены, в виде отдельных точек, те же заселённости, вычисленные согласно формулам (10) и (11). Параметры, при которых производились вычисления и моделирование, представлены в верхней строке рисунка.

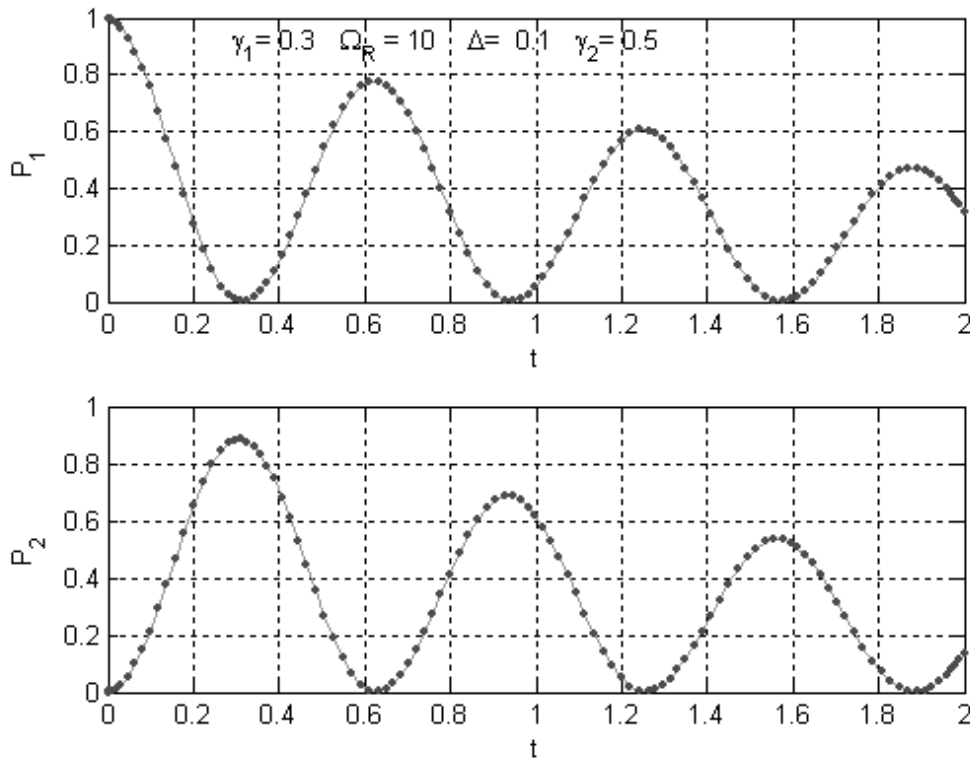


Рис. 2

Литература

1. Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика. – М.: Физматлит, 2003. – 512 с.

Процессы переноса электрона и переноса энергии с участием молекул фотосенсибилизаторов и их комплексообразование с молекулами альбумина.

Егоров А.Е.¹, Костюков А.А.¹, Ольшевская В.А.², Кузьмин В.А.¹

1. ИБХФ РАН

2. ИНЭОС РАН

Наряду с широко известным классом тетрапиррольных соединений, нашедших свое применение в том числе в фотодинамической терапии (ФДТ), определенный интерес представляют также класс бискарбоцианиновых красителей. Одним из механизмов действия молекул фотосенсибилизаторов (ФС) является фотоактивируемый перенос электрона, приводящий к образованию анион-радикала и других высокореакционноспособных частиц. Окислительный стресс приводит к гибели клетки как по механизмам апоптоза так и некроза. Получены константы тушения триплетных состояний молекул фотосенсибилизаторов. Показано образование синглетного кислорода при фотоактивации молекул ФС и записаны его спектральные характеристики. Процессы переноса электрона представляют интерес, так как являются одним из механизмов цитотоксического действия молекул ФС.

Комплексообразования с альбумином играет важную роль в процессах доставки молекул фотосенсибилизаторов в раковые клетки. Изучение кинетики времен жизни флуоресценции и спектров флуоресценции позволяет установить наличие комплексов между молекулами фотосенсибилизатора и альбумином. Нами было показано образование комплексов между молекулами фотосенсибилизаторов, в том числе бискарбоцианиновых красителей и бычьим сывороточным альбумином. В модельной системе в присутствии донора электрона (аскорбиновой кислоты) происходит перенос электрона с участием триплетного состояния молекулы бискарбоцианинового красителя. Изучена рекомбинация образующихся анион радикалов. Полученные результаты указывают на то, что молекулы бискарбоцианинового красителя образуют комплексы молекулами альбумина и также способны участвовать в процессах фотосенсибилизации по механизму переноса электрона образованием супероксид 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».

Расчет поверхностного натяжения жидкость – пар в ограниченных по размеру пористых системах

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

В ограниченных по размеру порах возможны две основные ситуации по распределению адсорбированного вещества в зависимости от связанности поры с окружающей средой. Если вся пористая система допускает полный обмен молекул с внешней газовой фазой, то в системе есть химическое равновесие, которое определяет условия заполнения самой поры и характер внутреннего распределения вещества, зависящий от молекулярных параметров взаимодействия адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент. Если поры не имеют связи с внешней средой, то характер распределения вещества дополнительно зависит не только от молекулярных параметров взаимодействия адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент, но и количества вещества, находящегося внутри ограниченного объема поры.

Разработана методика расчета поверхностного натяжения мениска в ограниченной пористой трехфазной системе твердое – жидкость – пар на базе модели решеточного газа (МРГ) системы пар – жидкость в строгом соответствии с термодинамическим определением, данным 140 лет назад Гиббсом для любой кривизны границы. МРГ обеспечивает расчет распределений молекул в распределенной модели переходной области границы раздела фаз. 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.

В работе исследованы пористые системы на базе цилиндрических и кубических пор переменной геометрии. Построены распределения плотности вещества по ширине поры и вдоль переходной области между стенками поры. По ним находятся локальные значения поверхностного натяжения мениска.

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. Рассчитаны зависимости размерных эффектов для величин контактного угла мениска вещества в паро-жидкостном равновесии между стенками цилиндрической поры в зависимости от локальной геометрии сечения поры и потенциала стенок поры.

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

Влияние ограниченности системы на критическую температуру упорядочения, рассчитанную в модели решеточного газа модифицированным фрагментным методом

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

Процесс упорядочения в регулярной структуре бинарной системы $A_{0.5}B_{0.5}$ рассмотрен в рамках модели решеточного газа (МРГ) при совместном использовании фрагментного метода (ФМ) и квазихимического приближения (КХП). Вклады КХП отражают прямые корреляции между взаимодействующими частицами. ФМ дает точный расчет статсумм конфигурационных вкладов молекул на малом фрагменте, включающий не прямые корреляции. Влияние молекул, описываемых в КХП, на состояние занятости узлов фрагмента учитывается через локальные внешние поля.

Использованная версия ФМ+КХП подхода рассматривает внешние поля в качестве калибровочной функции, обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом не прямых корреляций во всей области плотностей и температур. Исследованы изменения критической температуры упорядочения в модифицированном ФМ по сравнению с КХП, а также ее зависимость от размера ограниченной области домена в форме куба.

Граница куба задается внешним полем, которое меняет характер распределения компонентов системы по сравнению с их распределением в объеме фазы, что делает общую систему неоднородной.

Рассматривается простейшая упорядоченная система, которая образуется из двух взаимопроникающих подрешеток α и γ в простой кубической решетке ($z = 6$).

Получено, что не прямые корреляции уменьшают критическую температуру фазового перехода второго рода по сравнению с расчетом в КХП. Также получена зависимость дополнительного понижения критической температуры упорядочения при уменьшении стороны куба.

Обсуждается роль стенок доменов в родственных ситуациях: магнетиках и сегнетоэлектриках. Техника построения уравнений в МРГ с высокой точностью отражает все типы неоднородностей, которые могут существовать в реальных конденсированных фазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 19-03-00443а).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для получения высокотеплопроводной диэлектрической керамики

Загоржевский В.В., Ковалев И.Д., Мухина Н.И.
ИСМАН, г. Черногоровка

Проведены исследования по влиянию добавки оксида иттрия и температуры синтеза на характеристику нитрида алюминия. Эксперименты проводили в промышленном реакторе с рабочим объемом 30 литров. Навеска шихты – 3,0кг. Начальное давление азота 3,0МПа. Реакционная смесь для синтеза композиции состояла из порошков алюминия, нитрида алюминия, оксида иттрия. Содержание оксида иттрия в композиции составляло 5,0% масс. Содержание порошка алюминия в реакционной шихте изменяли от 18 до 24%масс. В исследованном диапазоне температура горения возрастала от 1553 до 2132°C. Образцы полученные при температуре горения 1553 и 1750°C представляют собой пористые, слабоспеченные структуры, состоящие из частиц округлой формы размером 1-3мкм. Оксидная фаза имеет неоднородное распределение между зернами нитрида алюминия. При содержании 22 и 24%масс. алюминия в шихте температура горения составила 1966 и 2132°C. Микроструктура продуктов синтеза состоит из спеченных частиц нитрида алюминия. Оксидная фаза имеет однородное распределение между частицами нитрида алюминия. А сами зерна нитрида алюминия приобрели огранку, что является признаком протекания процессов рекристаллизации. Рентгенофазовый анализ композиционных порошков показал, что композиции представлены основной фазой нитрида алюминия и вторичными фазами алюминатов иттрия AlY_2O_7 , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. Количество и соотношение оксидных фаз изменялось в зависимости от температуры синтеза. Установлено, что при росте температуры синтеза от 1553 до 1960°C, общее содержание кислорода в оксидной фазе увеличивается. Значение параметра кристаллической решетки (КР) c также возрастает от $c=4,9786(2)\text{\AA}$ при 1553°C до $c=4,9797(4)\text{\AA}$ при 1960°C что свидетельствует о снижении содержания кислорода в КР AlN. Максимальное значение параметра c $c=4,9798\text{\AA}$ достигнуто при температуре синтеза в интервале 1850-1900°C. Это соответствует содержанию кислорода растворенного в КР AlN 0,3-0,4%масс. Введение в состав реакционной шихты (Al+AlN) оксида иттрия позволило при синтезе частично реализовать процессы протекающие при спекании и снизить содержание примеси кислорода в (КР) синтезируемого нитрида алюминия. По результатам исследований получен активный к спеканию композиционный порошок $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с однородным распределением оксидной фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00053.

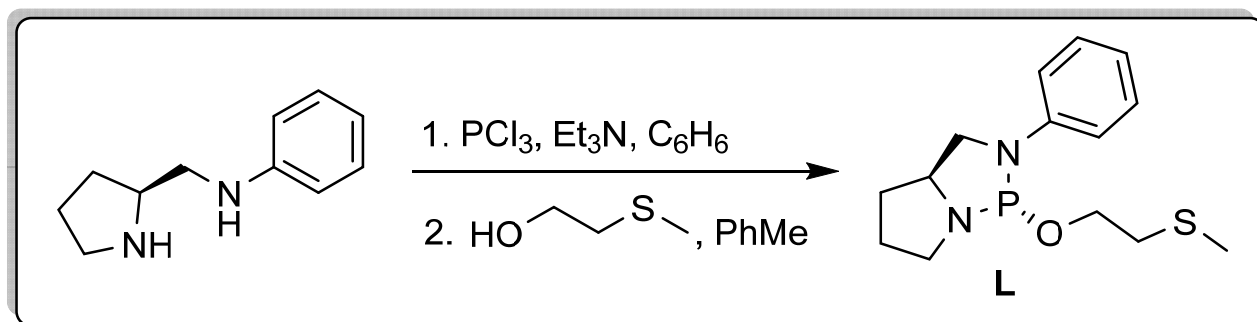
Первый P^*,S -бидентатный диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемом асимметрическом аллилировании

Зимарев В.С., Гулюкина Н.С.

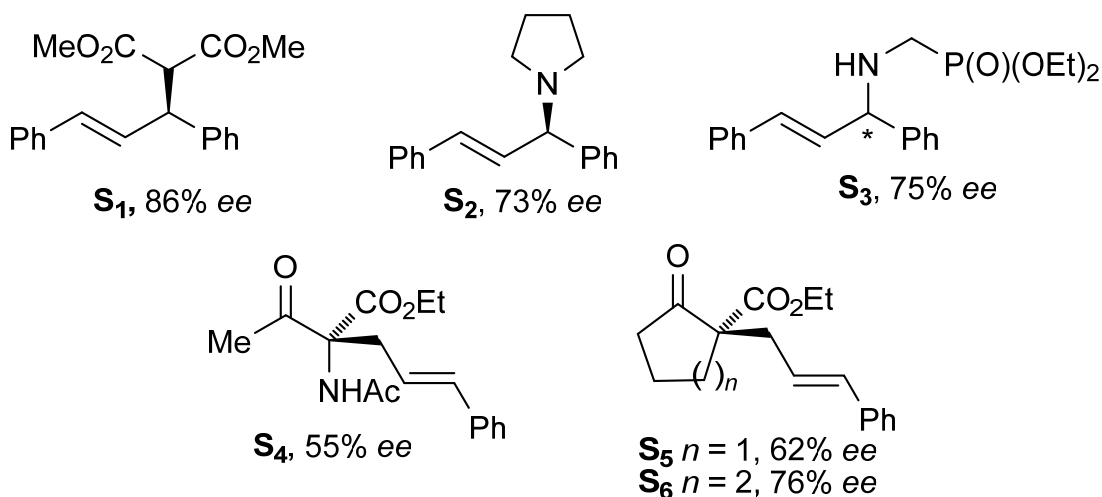
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Среди хиральных фосфорсодержащих лигандов диамидофосфиты представляют собой многообещающую группу асимметрических индукторов со значительными преимуществами (по сравнению с фосфинами). Эти соединения могут быть получены с помощью модульного подхода взаимодействием хиральных диаминов и спиртов с галогенидами фосфора, а тонкая настройка их донорно-акцепторных и стерических свойств может быть осуществлена подбором соответствующих исходных соединений.^[1] Введение в состав лиганда дополнительного S -донорного центра открывает новые возможности, поскольку P,S -лиганды обладают выраженной хелатообразующей способностью, различающимися *транс*-эффектом и стерическими требованиями P - и S -донорных центров, а S -атом становится хиральным при координации с металлом.^[2]

Из доступных исходных соединений нами получен первый представитель P^*,S -бидентатных лигандов – **L**, содержащий диамидофосфитный P^* -донорный центр и экзоциклический фрагментом тиоэфира. Жесткий ($5S$)-3-фенил-1,3-диаза-2-фосфабицикло-[3.3.0]октановый цикл обеспечивает закрепление атома фосфора в (R)-конфигурации.



Лиганд **L** обеспечивает до 86% *ee* в Pd-катализируемом алкилировании *rac*-(E)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (продукт **S**₁), а также до 73% и 75% *ee* при аминировании этого субстрата пирролидином или диэтил(аминометил)фосфонатом (продукты **S**₂ и **S**₃ соответственно). В Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата β -кетозефирами достигнуты значения до 76% *ee* (продукты **S**₄, **S**₅ и **S**₆). Во всех случаях в качестве предкатализатора использовался $[\text{Pd}(\pi\text{-аллил})\text{Cl}]_2$.



Литература:

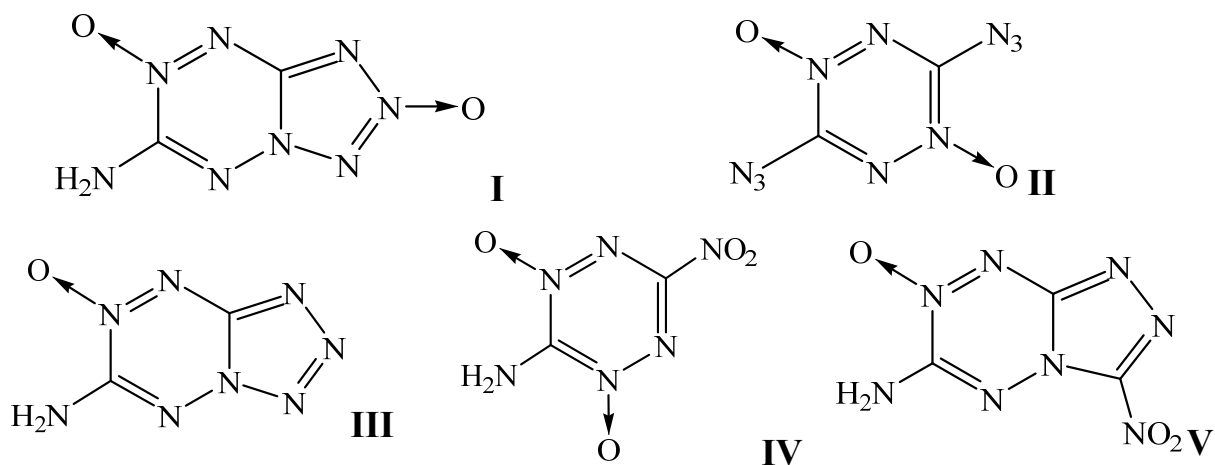
1. M. J. Bravo, R. M. Ceder, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.*, 2017, 830, 42
2. J. Margalef, C. Borrás, S. Alegre, E. Alberico, O. Pamies, M. Dieguez, *ChemCatChem*, 2019, 11, 2142

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

Энергетические возможности производных s-тетразин N-оксидов как компонентов смесевых твердых ракетных топлив

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Рассмотрены энергетические возможности пяти известных производных s-тетразин N-оксидов в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) без металлического горючего.



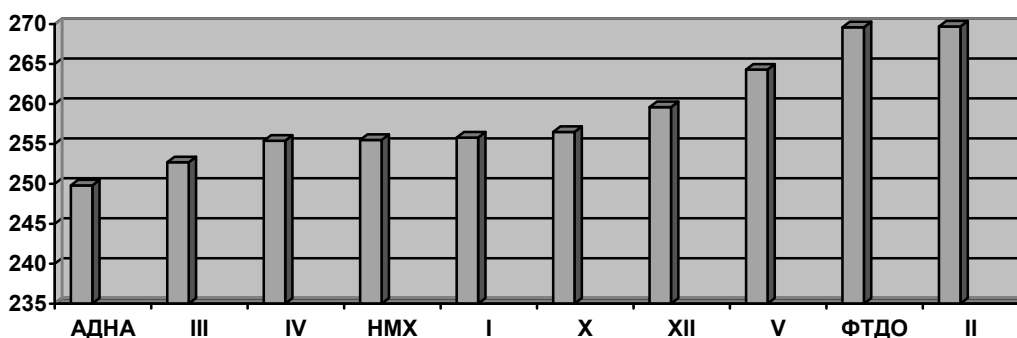


Рис.1. Максимально достигаемые величины эффективного импульса на третьих ступенях ракетных систем $I_{ef}(3)$ оптимизированных составов «I, II, III или октоген + связующее (18 об.%) + ПХА» и «IV, V, X, XII, ФТДО или АДНА + связующее (не менее 18 об.%)» при ограничении $T_c < 3800$ К. Связующее для всех наполнителей кроме АДНА, ФТДО и XII — активное, для АДНА, ФТДО и XII — углеводородное

В составах с активным связующим лучше всех оказалось соединение II. Но наиболее перспективным выглядит соединение V, которое обладает более высокой термической стабильностью и меньшей чувствительностью к механическим воздействиям.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9).

Влияние толщины на структуру пленок CdS и ППК

*Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Кривандин А.В.¹, Завьялов С.А.²,
Журавлева Т.С.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Проведены исследования структуры однокомпонентных тонких пленок CdS толщиной $d \leq 0.2, \leq 1, > 1$ мкм и пленок ППК толщиной $d \approx 0.5$ и > 1 мкм при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции в больших углах. Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и кремния. На дифрактограмме пленки CdS ($d \leq 0.2$ мкм) наблюдаются узкие, хорошо разрешенные пики кристаллической структуры вюрцита. Для пленки CdS ($d \leq 1$ мкм) зарегистрированы два широких пика при $2\theta \approx 27.83^\circ$ и 47.69° , аналогичные пикам, которые наблюдались для частиц CdS размером не более 2.5 нм [1], а для пленки ($d > 1$ мкм) - три широких пика при $2\theta \approx 26.2^\circ, 43.6$ и 51.3° , указывающих на формирование СПУ-структуры, которая характерна для частиц CdS в наносостоянии [2].

На дифрактограмме пленки ППК ($d \approx 0.5$ мкм) наблюдаются широкий пик при угле $2\theta \approx 19.4^\circ$ и два малоинтенсивных пика при $2\theta \approx 13.5^\circ, 27.1^\circ$,

что указывает на образование низкопорядоченной структуры пленки и формирование в ней небольшого количества низкомолекулярных соединений (циклических олигомеров), а для пленки ППК ($d > 1$ мкм) – узкий интенсивный пик при угле $2\theta \approx 19.8^\circ$, который накладывается на широкое аморфное гало и свидетельствует об образовании в пленке кристаллической β – формы.

Проведенные исследования однокомпонентных пленок CdS и ППК выявили влияние толщины пленок на их структуру.

1. Herron N., Wang Y. and Eckert H. Synthesis characterization of surface-capped, size-quantized CdS-clusters. Chemical control of cluster size // J. Am.Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1322–1326.

2. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов. // Успехи Химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 225-250.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00582) в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253312).

Изменения спектральных свойств, топографии и структуры тонких пленок ППК–CdS с ростом содержания наполнителя

*Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Кривандин А.В.¹, Завьялов С.А.²,
Журавлева Т.С.¹*

1. ИБХФ РАН, Москва
2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Проведены исследования оптических спектров поглощения, топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (рентгеновская дифракция в больших углах) пленок ППК–CdS при комнатной температуре в зависимости от содержания наполнителя CdS ($C \approx 0$ –100 об. %). Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и их толщина не превышала $d \leq 0.2$ мкм.

С ростом содержания наполнителя в нанокompозитах наблюдается немонотонный сдвиг спектров поглощения в длинноволновую область с максимумом при концентрации $C_0 \approx 11$ об.%. Сдвиги спектров поглощения, по-видимому, обусловлены размерными эффектами, которые сопровождаются структурными изменениями. Методом АСМ в режиме контактной моды проведены исследования поверхности и установлена перестройка структуры поверхности с ростом концентрации наполнителя: фибриллярная структура переходит фибриллярно-глобулярную, а потом - в глобулярную. Определены изменения характеристик шероховатости (R_q и R_{max}), проведены оценки зависимости распределения глобул матрицы по размерам и установлено, что с увеличением концентрации наполнителя CdS происходят немонотонные

изменения размеров глобул матрицы с экстремальными значениями при концентрации $C \sim C_0$.

Исследования структуры показали, что с ростом концентрации наполнителя одновременно происходят изменения как структуры матрицы (частичная или полная потеря ориентации и кристалличности), так и наночастиц - переход из аморфной фазы в гексагональную структуру вюрцита, характерную для крупнокристаллического сульфида кадмия. Эти изменения структуры происходили при концентрации $C \sim C_0 \geq 10.5 - 11$ об.% CdS. Образующаяся структура в пленках ППК–CdS при этих концентрациях совпадает со структурой вюрцита в пленке CdS толщиной $d \leq 0.2$ мкм.

Проведенные исследования указывают на корреляцию изменений в спектрах поглощения с изменениями поверхности и структуры нанокompозитов ППК–CdS.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00582) в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253312)

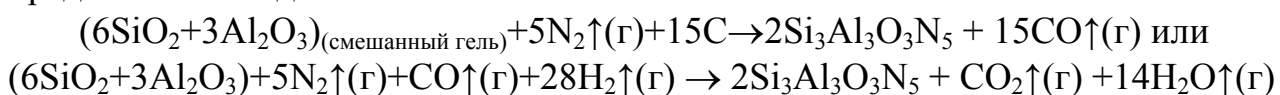
Азотирование смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия

Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Климашин А.А., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

В системе Si-Al-O-N изучены особенности синтеза сиалонов, полученных обжигом при 1600-1700°C в атмосфере азота высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия.

По результатам исследований (термического анализа в атмосфере азота, ИК спектроскопии и газовой хроматографии) установлено, что взаимодействие между смешанными ксерогелями из алкоксидов кремния и алюминия и молекулярным азотом относятся к реакциям восстановления–азотирования, в которых инициаторами окислительно-восстановительных превращений являются органические продукты гидролиза алкоксидов кремния и алюминия, а именно спирты, адсорбированные и хемосорбированные на поверхности гидратированных оксидов.

Известно, что пиролитическое разложение спиртов в атмосфере азота в присутствии глинозема предполагает образование CO, H₂ и непредельных углеводородов. Поэтому образование оксонитрида кремния и алюминия из смешанных ксерогелей можно представить, как «классическим» процессом карботермического восстановления-азотирования с участием углерода (который может образоваться при каталитическом пиролизе спиртов), так и реакции восстановления–азотирования с участием газообразных, участников окислительно-восстановительных реакций. Схемы превращений в атмосфере азота реакционных смесей с участием смешанных ксерогелей можно представить в виде:



При этом следует учитывать, что водород и угарный газ могут участвовать и в других окислительно-восстановительных процессах: например, восстанавливать SiO_2 , до газообразного SiO , испарение которого изменяет стехиометрию β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. Кроме того, в условиях эксперимента в исходных смешанных ксерогелях при каталитическом пиролизе спиртов под действием высокодисперсного оксида алюминия, не исключается восстановление оксида кремния до кремния, активирующего не только процесс азотирования, но и рост нитевидных кристаллов сиалона по механизму «пар-жидкость-кристалл». Комплексный характер предполагаемых окислительно-восстановительных реакций с участием ксерогелей и разложение продуктов их гидролиза в атмосфере азота объясняет изменение стехиометрии β -сиалона (отношения $3\text{Al}:3\text{Si}$) и образование $15R$ ($\text{Si}:4\text{Al}$) и $21R$ ($\text{Si}:6\text{Al}$) политипов сиалонов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

Структура и сенсорные свойства нанокompозитов, полученных методом импрегнирования

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

1. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва
2. АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

В данной работе методом импрегнирования были сформированы нанокompозиты, состоящие из нанокристаллов In_2O_3 размером 30-40 нм в сочетании с нанокластерами SnO_2 размером 5-8 нм. Исследованы структура, электропроводность полученных нанокompозитов и их сенсорные характеристики при детектировании водорода. Весьма заметная сенсорная чувствительность достигается при протекании тока через агрегаты из нанокластеров SnO_2 и обусловлена структурой нанокластеров SnO_2 , содержащих ионы индия.

Свойства образующегося композита зависят от содержания в нем SnO_2 . При содержании оксида олова менее 20 вес.% композиты являются однофазными и состоят из нанокристаллов In_2O_3 , содержащих растворенный SnO_2 . В таких композитах ток протекает через кристаллы In_2O_3 , и добавки SnO_2 повышают проводимость композитов, а также снижают сенсорный отклик при детектировании водорода в воздухе. При содержании оксида олова более 20 вес.% композиты содержат две фазы: нанокристаллы In_2O_3 и нанокластеры SnO_2 размером 5 – 7 нм. В двухфазных композитах при увеличении SnO_2 от 20 до 40 вес.% происходит переход от проводимости через кристаллы In_2O_3 к проводимости через нанокластеры SnO_2 , сопровождающийся падением проводимости и увеличением сенсорного отклика на водород. Сенсорный отклик достигает максимального значения

при 40 вес.% SnO₂ и резко падает при дальнейшем увеличении до 60 вес. %. Результаты исследований XRD, EDX и XPS позволили сделать вывод, что высокий сенсорный отклик нанокompозита 40% SnO₂ – 60% In₂O₃ обусловлен включением ионов In в решетку кластеров SnO₂, что приводит к деформациям решетки. Падение сенсорного отклика при увеличении оксида олова до 60 вес. % можно объяснить разрушением напряженных структур и выделением ионов In из решетки кластеров.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 «Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами» (АААА-А18-118012390045-2), и при финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 19-07-00251, 19-07-00141, 18-07-00551 и 20-07-00158.

Сорбенты, содержащие краун-эфиры, для извлечения катионов свинца и меди из водных растворов

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

1. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва
2. АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва

Данная работа посвящена изучению условий получения полимерных сорбентов, содержащих 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 или 15-краун-5, а также исследованию активности этих сорбентов для извлечения катионов свинца и меди из водных растворов.

Сорбенты получали в результате радиационной полимеризации акриламида в воде при концентрации мономера 40 вес.% 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 присутствующего в смеси мономера, радиационно-химическое сшивание образующихся полимерных цепей и радиационно-химическая прививка краун-эфира к молекулам полимера. По окончании облучения полученный продукт промывали водно-спиртовым раствором для удаления непрореагировавшего мономера, а также краун-эфира, не связанного с полимерными цепями. Для получения высокомолекулярного сшитого набухающего в воде полиакриламида, содержащего иммобилизованные молекулы краун-эфира, полимеризацию акриламида в присутствии краун-эфира проводили также под действием персульфата калия и 1-2 вес.% сшивающего агента метилен-бис-акриламида. В полученном таким образом продукте молекулы краун-эфира как бы «захоронены» внутри полимерной сетки, однако они не связаны химическими связями с полимерными цепями.

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 ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 (АААА-А18-118012390045-2) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-29-25038_мк.

Новые композитные носители на основе МУНТ и γ - Al_2O_3 для CoMoS катализаторов гидроочистки

Казакова М.А.^{1,2}, Ватутина Ю.В.^{1,2}, Казаков М.О.¹, Климов О.В.¹, Носков А.С.¹

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Процессы гидроочистки (ГО) в основном осуществляются на сульфидных Co(Ni)Mo катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, который обладает хорошими термическими, механическими и текстурными характеристиками. Однако основным недостатком оксида алюминия является сильное взаимодействие с нанесенными предшественниками металлов, что препятствует полному сульфидированию и уменьшает количество активных центров. Значительный интерес представляют CoMoS катализаторы ГО на углеродных носителях. Однако углеродные носители имеют существенные недостатки, такие как низкая насыпная плотность и низкая прочность, что ограничивает их использование для приготовления промышленных катализаторов ГО. Таким образом, разработка композитного носителя с улучшенными физико-химическими свойствами, объединяющего преимущества углеродных материалов и оксида алюминия, является актуальной задачей для получения новых катализаторов ГО.

В данной работе исследовано влияние различных носителей (γ - Al_2O_3 , многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и композитного носителя МУНТ- γ - Al_2O_3) на свойства CoMoS катализаторов ГО. Основная идея работы состояла в том, чтобы объединить преимущества оксида алюминия и МУНТ в одном носителе путем синтеза МУНТ- Al_2O_3 композита методом CVD разложения этилена при температуре 680 °С на FeCo катализаторах, предварительно закрепленных на поверхности γ - Al_2O_3 . На основе различных

носителей были приготовлены CoMo катализаторы (12,0 мас.% Mo и 3,2 мас.% Co). Катализаторы в сульфидной форме исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС и ПЭМ. Катализаторы тестировали в реакциях гидрообессеривания дибензотиофена и гидродеазотирования хинолина.

Показано, что гидрообессеривающая и гидродеазотирующая активность CoMoS катализаторов, полученных на основе МУНТ-Al₂O₃ композитных носителей, превосходит активность CoMoS катализаторов на основе исходных Al₂O₃ и МУНТ. Положительный эффект использования композитных носителей достигается за счет снижения взаимодействия «активный компонент-носитель» и увеличения дисперсности сульфидного компонента при преимущественном сохранении текстурных характеристик исходного оксида алюминия.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 19-73-00069.

Влияние рН среды на клетки *Paramecium caudatum* при воздействии низкотемпературной плазмы атмосферного давления

*Калинина И.Г.¹, Карпухина О.В.^{1,2}, Рябый В.А.³, Савинов В.П.⁴, Якунин В.Г.⁴,
Иноземцев А.Н.², Иванов В.Б.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. Биологический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва
3. МАИ, Москва
4. Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва

Применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления (НТПАД) является одним из эффективных, но одновременно и экологически безвредных способов борьбы с микроорганизмами. Перспективность этого направления продемонстрирована в ряде работ включая и возможность полного подавления жизнедеятельности многих патогенных организмов. Однако механизмы действия плазмы остаются дискуссионными. Основная цель данной работы – кинетический анализ воздействия НТПАД на клетки одноклеточного организма *Paramecium caudatum* и оценка влияния изменения под действием плазмы окружающей среды на его жизнеспособность.

Источником плазмы являлся электродуговой плазматрон постоянного тока нового типа с высоким ресурсом работы и сверхчистой плазменной струей. В ходе опытов было установлено, что действие плазменной струи приводит к уменьшению количества жизнеспособных клеток, при этом выраженность негативного эффекта плазмы зависит от времени её воздействия. Количество жизнеспособных клеток, определяемое сразу после прекращения действия плазмы, относительно слабо зависит от времени воздействия, но при дальнейшем наблюдении скорость гибели клеток возрастает при увеличении дозы облучения. Таким образом, наблюдается ярко выраженный эффект последействия: клетки продолжают погибать после

прекращения воздействия даже при небольших временах обработки плазмой. Кинетические кривые имеют выраженный «ступенчатый» характер: на начальных стадиях после прекращения воздействия плазмы гибель происходит существенно быстрее, чем на более поздних стадиях (так называемая кинетическая остановка процесса). Наиболее наглядной формой количественного анализа результатов экспериментов является зависимость выживаемости от дозы воздействия. Процесс описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Плазма в данных условиях непосредственно на клетки влияет мало, так как подавляющее большинство их находится далеко от поверхности питательной среды. Однако, действие плазмы, по-видимому, вызывает изменения среды, которые приводят к существенному снижению жизнеспособности клеток, и эти изменения относительно тем более значимы, чем больше время, прошедшее после воздействия плазмы. Показано, что в результате изменения внешних условий (ионного состава раствора) меняется характер движения и уменьшается количество жизнеспособных клеток. Жизнеспособность клеток *Paramecium caudatum* зависит от времени воздействия плазмы и коррелирует с изменением рН среды. Проанализированы обнаруженные в работе кинетические особенности процессов: пост-эффект воздействия плазмы, ступенчатый характер гибели клеток и корреляция изменения жизнеспособности клеток и рН среды.

Работа выполнена в рамках финансирования Государственного задания ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН №ГЗ -0082-2019-0008 (АААА-А20-120030590042-8) и ГЗ МГУ им. Ломоносова (АААА-А16-116021660055-1).

Данные ИК – Фурье – спектроскопии о кристаллизации воды в нафине при низких температурах

Карелин А.И., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Мембраны Нафина – H^+ с добавками тяжелого изотопа водорода, насыщенные водой ($H_2O/H^+ = 12,5$), при толщине слоя 25 мк были исследованы методом ИК – фурье – спектроскопии поглощения в широком интервале температур от нуля до - 192 °С в диапазоне 400 – 4000 cm^{-1} с целью определения природы кристаллов льда, выделяющихся при отрицательных температурах. Установлено, что та часть воды, которая не связана протоном (условно свободна), кристаллизуется в каналах мембраны ниже – 30 °С в виде особой фазы, структура которой существенно отличается от структуры гексагонального и кубического льда. Некоторые признаки указывают на то, что эта фаза является пластической или же родственна пластической фазе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Договор № 17-79-30054) и частично по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Магнитокалорический эффект в тонких пленках Gd

Кашин С.Н.^{1,2}, Коплак О.В.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. Ивановский государственный университет, Иваново

Интерес к исследованию магнитокалорического эффекта в сплавах на основе Gd обусловлен тем, что Gd имеет температуру перехода в ферромагнитное состояние близкую к комнатной ($T_c = 293$ К), а также тем, что соединения, содержащие Gd, демонстрируют гигантский магнитокалорический эффект. Это позволяет рассматривать Gd в качестве рабочего тела магнитных холодильных машин. В нашей работе использовались многослойные образцы W/Gd/W/MgO(100), которые были получены с помощью магнетронного напыления. Толщина гадолиния варьировалась $d = 100 - 300$ нм.

Значения магнитной энтропии $-\Delta S_{max}$ для образца с толщиной слоя $d = 100$ нм составляло $-\Delta S = 5$ Дж/кгК в магнитном поле $H = 5$ Т направленном вдоль поверхности образца. Увеличение толщины пленки Gd в 1.5 раза приводило к увеличению $-\Delta S$ на $\approx 35\%$ (рис. 1).

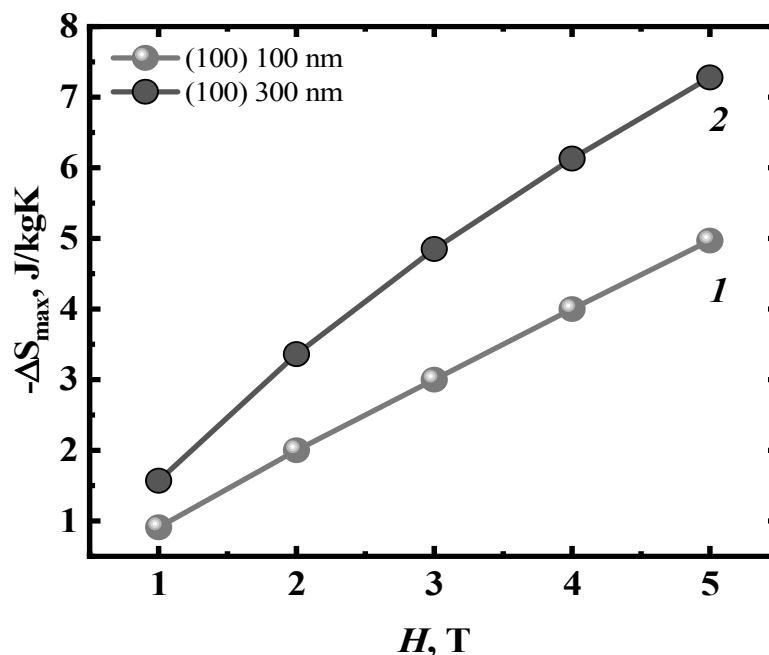


Рис. 1. Изменение максимального значения магнитной энтропии $-\Delta S_{max}$ для образцов W/Gd/W/MgO(100) с толщиной слоя гадолиния $d = 100$ нм (1) и 300 нм (2).

Относительная мощность охлаждения RCP в образцах W/Gd/W/MgO(100) с толщиной слоя гадолиния $d = 300$ нм достигает 380 Дж/кг, что близко к значениям для объемного Gd (410 Дж/кг). Установлено влияние внутренних микронапряжений на магнитокалорический эффект в W/Gd/W/MgO(100) многослойных структурах.

Поиск оптимальных концентраций пиррофеофорбида-а в липосомальной форме для фотодинамической терапии опухолей

Климович М.А.¹, Сажина Н.Н.¹, Егоров А.Е.¹, Шибеева А.В.¹, Шкирдова А.О.¹,
Маркова А.А.², Замилацков И.А.³, Спиридонов В.В.⁴, Кузьмин В.А.¹

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ИНЭОС РАН, Москва
3. ИФХЭ РАН, Москва
4. МГУ, Москва

Полусинтетический пиррофеофорбид-а (PPP-а) на основе хлорофилла *a*, выделенный из водоросли *Spirulina platensis*, - перспективный фотосенсибилизатор (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) опухолей. Данное соединение имеет полосу поглощения в красной области спектра (673 нм). Для повышения биодоступности PPP-а была выполнена его липосомальная форма. Липосомы формировали из соевого лецитина марки L- α - Phosphatidilcholine "Sigma-Aldrich". В суспензию лецитина в фосфатном буфере добавляли растворы PPP-а в толуоле с разной концентрацией и подвергали ультразвуковому воздействию при температуре смеси около 0°C, полученную дисперсию липосом центрифугировали. Времена жизни флуоресценции PPP-а, включённого в липосомы, измеряли при 678 нм на времяразрешенном спектрофлуориметре Fluotime 300 PicoQuant (Германия), фотовозбуждение от лазера Solea при 507 нм. Времена жизни люминесценции синглетного кислорода измеряли на этом же приборе при 1275 нм, фотовозбуждение от ксеноновой лампы при 543 нм. Для расчёта квантового выхода синглетного кислорода аналогичные измерения были сделаны и для раствора Розы бенгальской в тяжёлой воде. Максимальная интенсивность флуоресценции на длине волны 678 нм наблюдалась при концентрации PPP-а в липосомах 32,9 мкМ/г липидов. В ИК спектре липосом, нагруженных молекулами ФС после облучения их красным светом, было обнаружено образование новых полос поглощения, соответствующих альдегидным группам (1740 см⁻¹). Методами конфокальной микроскопии определена фотоиндуцированная PPP-а окислительная деградация мембранных систем клетки, что видно по остаткам эндоплазматического ретикулума и лизосом. После суточной инкубации клеток карциномы толстой кишки НСТ116 с суспензиями липосом, содержащими PPP-а, облучения красным светом (30 Дж/см²) вызывало гибель клеток, IC₅₀=1,3 мкМ, это на порядок ниже, чем в «темновом» варианте эксперимента.

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».

Особенности молекулярной структуры двух изомеров фуллеренов C_{76} и C_{80} , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов

Коваленко В.И.¹, Егорова А.С.², Петровичева И.В.², Хаматгалимов А.Р.¹

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань
2. ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань

Хорошо известно, что фуллерены, которые не подчиняются правилу изолированных пентагонов (ПИП), нестабильны. По этой причине их нельзя получить в виде собственно фуллеренов, однако некоторые из них удается выделить только как производные (экзоэдральные или эндоэдральные). При этом практически никогда не прослеживается связь строения молекулы нестабильного фуллерена и его стабильного производного.

На основе нашего подхода к теоретическому моделированию электронной структуры молекул фуллерена [1] мы попытались выяснить особенности строения молекул некоторых фуллеренов, не подчиняющихся ПИП. В качестве объектов исследования были выбраны два изомера низкой симметрии фуллеренов C_{76} и C_{80} , структура молекул которых была идентифицирована методом РСА в виде эндоэдральных фуллеренов $U@17418(C_1)-C_{76}$, $U@28324(C_1)-C_{80}$ и $Th@28324(C_1)-C_{80}$ [2]. Каждый из этих изомеров содержит по одному пенталеновому фрагменту.

Впервые представлены данные о распределении простых, двойных и делокализованных π -связей в исследуемых фуллеренах, а также приведены структурные формулы их молекул. Обнаружено, что молекулы обоих изомеров содержат смежные феналенил-радикальные субструктуры: шесть в C_{80} и четыре в C_{76} . Показано, что нестабильность изученных фуллеренов, не подчиняющихся ПИП, обусловлена их открытыми оболочками и локальными перенапряжениями. Важным фактом является то, что экспериментально определенные позиции эндоэдральных атомов внутри этих фуллеренов [2], которые стабилизируют молекулу в целом, близки к вышеупомянутым радикальным кластерам, тем самым подтверждая нашу аргументацию. Обсуждается схема перехода от открытой оболочки молекулы к закрытой оболочке в процессе формирования при синтезе пары: анион-фуллерен и катион эндометалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов. М.: Изд-во Российской академии наук, 2019. – 212 с.
2. Cai W., et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 18039-18050.

Конфигурационный спиновый переход в микропроводах α -Fe/PrDyFeCoB

Коплак О.В.¹, Колмаков А.О.¹, Дворецкая Е.В.¹, Королев Д.В.², Валеев Р.А.²,
Пискорский В.П.², Моргунов Р.Б.^{1,2,3}

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. Всероссийский институт авиационных материалов, Москва
3. Первый московский государственный медицинский университет им. И.М.Сеченова, Москва

Новый тип микропроводов с ядром α -Fe и аморфной оболочкой PrDyFeCoB является перспективным объектом для нано- и микроманипуляторов, датчиков магнитного поля [1-3]. Обнаружен спин-переориентационный переход в микропроводах α -Fe/PrDyCoFeB при 245 К, приводящий к скачкообразному изменению магнитной анизотропии, остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости. Увеличение внешнего магнитного поля, сопровождающиеся нагреванием микропровода от 2 К, приводит к смещению температуры перехода от 245 К (0 Т) до 70 К (1 Т), при этом величина скачка намагниченности уменьшается практически до нуля (рис.1).

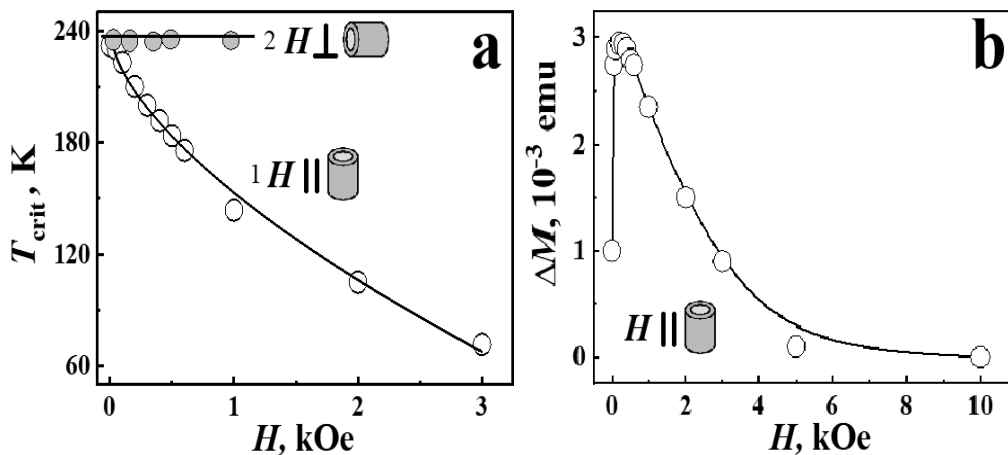


Рис.1. (а) Зависимость критической температуры перехода T_{crit} от внешнего магнитного поля при нагреве образца от 2 К; (б) Зависимость величины скачка намагниченности ΔM от магнитного поля.

Конфигурационный спиновый переход соответствует переходу между высокотемпературным состоянием классического Гейзенберговского ферромагнетика и низкотемпературным состоянием Изинговского спинового стекла. Такой спин-переориентационный переход очень привлекателен для магнитокалорических приложений. Зависимость критической температуры перехода от магнитного поля подчиняется классической теории для перехода в сильно неупорядоченной аморфной системе с высокой магнитной анизотропией.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 20-32-70025 «Стабильность».

- [1] О.В. Коплак и др., ФТТ, 62 (4), 562 (2020).
- [2] R.V. Morgunov и др., ЖМММ, 497, 166004 (2020).
- [3] О.В. Коплак и др., ФТТ, 61, 2090 (2019).

Энергия активации термического разложения энергетических материалов

Матвеев А.А.¹, Коптелов А.А.¹, Коптелов И.А.², Рогозина А.А.¹

1. ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский

2. ОАО «ИЦ «Баррикады», Москва

При нагревании в динамическом режиме в условиях замкнутого объема в условиях ДСК термическое разложение многих энергетических материалов (ЭМ) протекает с ускорением и характеризуется значительным тепловыделением. Эффективную (кажущуюся) энергию активации E для процесса разложения рассчитывают различными методами по экзотермическим пикам. По определению энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы преодолеть потенциальный барьер. Для протекания экзотермических реакций автокаталитического и цепного типа дополнительная энергия не нужна. Однако для «запуска» таких реакций в ЭМ потенциальным барьером служат затраты энергии, необходимые для первичных разрывов молекул. Поэтому, определяя E по начальным стадиям пиков ДСК, мы в действительности находим энергию активации первичных разрывов. В настоящее время практически общепринятым является представление о том, что первичным (лимитирующим) актом термического разложения таких ЭМ, как вторичные нитраминаы и нитроэфиры, являются разрывы связей N-NO₂ и O-NO₂.

Полученные в разных лабораториях различными методами наиболее достоверные экспериментальные значения энергии связи N-NO₂ для октогена лежат в пределах от 150 до 190 кДж/моль. Расчетные величины энергии диссоциации этой связи (BDE), полученные для молекул в газовой фазе или на поверхности кристалла с помощью разных вариантов метода DFT (квантовая теория функционала плотности) в известных нам работах находятся в пределах 155-179 кДж/моль.

Для нитроглицерина экспериментальные оценки BDE O-NO₂ составляют 160-175 кДж/моль, расчетные оценки для большой группы нитроэфиров лежат в пределах 137-177 кДж/моль. В настоящее время невозможно точно оценить погрешности методов DFT и вклад в экспериментальные данные таких побочных эффектов, как диффузия, испарение, вторичные реакции внутри кристаллов и др. С учетом этих факторов согласование опытных и расчетных значений энергии активации можно признать удовлетворительным. Значения BDE, полученные расчетным путем, могут служить ориентиром для выявления явных просчетов в методике проведения экспериментов.

Индукцированные химической реакцией активные центры в простой решеточной модели нанесенного нанокатализатора

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков

Искусство создания нанесенных островковых нанокатализаторов с контролируемым размером, формой и составом находится на очень высоком уровне. Тому есть немало впечатляющих примеров, число которых быстро растет. Но наряду с этим появляется все больше свидетельств того, что такой совершенный материал может быть слегка нарушен или даже полностью разрушен в условиях химической реакции. Чем меньше островок, тем сложнее обеспечить его стабильность.

На первый взгляд, наиболее логичным является поиск контрмер, способных обеспечить постоянство указанных параметров. Но абсолютная стабильность иллюзорна, и по сути вопрос заключается в возможной степени стабильности и цене этой стабильности. К тому же не исключено, что в каких-то каталитических системах подвижные каталитические центры образуются непосредственно в ходе реакции. Все это подводит к вопросу о возможности взять под контроль лабильные нанесенные нанокатализаторы; прежде всего обеспечить их устойчивую работу.

Приведены ответы, которые дает предложенная ранее [1] решеточная модель обратимого изменения формы двумерной наночастицы металла на подложке в условиях химической реакции. Реакция $A + B \rightarrow P$ протекает по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда. Реагенты могут адсорбироваться и диффундировать как на наночастице, так и на подложке, за исключением диффузии A на подложку. Продукт десорбируется мгновенно. Форма нанесенной наночастицы лабильна и зависит от степени ее покрытия адсорбатом. Изначально неактивная наночастица обретает активность в ходе реакции. Модель демонстрирует различные режимы поведения каталитической системы, обусловленные высокой подвижностью атомов Me и комплексов $Me-A$.

Анализ модели с использованием кинетического метода Монте Карло свидетельствует о том, что высокая подвижность каталитических центров не оказывает непосредственного негативного влияния на эффективность нанокатализатора. Она может сопутствовать /способствовать разным режимам поведения системы в зависимости от соотношения всех релевантных факторов. Сама по себе высокая мобильность никоим образом не нарушает стабильное поведение и может способствовать его установлению в благоприятных условиях. Обсуждается правомерность распространения полученных выводов на более сложные системы.

[1] Korobov A. *J. Stat. Phys.* 163, 576-592 (2016).

Быстрые фотохимические процессы комплексов бискарбоцианиновых красителей с биомакромолекулами.

*Костюков А.А., Радченко А.Ш., Шибаета А.В., Егоров А.Е., Местергази М.А.,
Кузьмин В.А.*
ИБХФ РАН, Москва

Цианиновые красители, содержащие в своей структуре две сопряженные хромофорные системы, обладают расщеплением синглетных термов, в следствие эффекта Давыдова для диполей. Активность красителей. Расщепление приводит к появлению двух новых полос поглощения, также смещает полосу флуоресценции красителя. Данный процесс сопровождается исчезновением полосы материнского красителя (М) и образованием двух новых полос поглощения, смещенных в коротковолновую и длинноволновую область (Бис) относительно материнского красителя.

Благодаря расщеплению синглетных уровней, происходит существенное ускорение интеркомбинационной конверсии из-за близости синглетного и триплетного уровня энергии в бисцианиновых красителях. Импульсными методами изучены фотохимические характеристики бисцианиновых красителей. Показано образование триплетного состояния в органических растворителях и в молекулярно-организованных системах с биомакромолекулами. Флуоресцентными методами подтверждено комплексообразование, показано образование двух типов комплекса с альбумином. На модельной клеточной линии проведены эксперименты, подтверждающие потенциал бисцианиновых красителей как фотосенсилизаторов.

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».

Новые самоорганизующиеся системы на основе имидазолсодержащих амфифилов с биоразлагаемым фрагментом для создания полуфункциональных наноконтейнеров

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

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

В настоящее время амфифильные соединения широко востребованы во многих областях промышленности, что обеспечивает их высокое прикладное значение.

Необходимость соответствия критериям «зеленой химии» и придания композициям на их основе чувствительности к внешним импульсам стимулирует поиск новых амфифильных соединений с заданными функциональными свойствами.

В данной работе синтезированы новые катионные амфифилы с биоразлагаемым уретановым фрагментом (Рис. 1), исследованы их агрегационные свойства, антимикробная активность, солубилизационное действие по отношению к гидрофобному красителю, мембранотропная активность и способность формировать комплексы с ДНК (липоплексы).

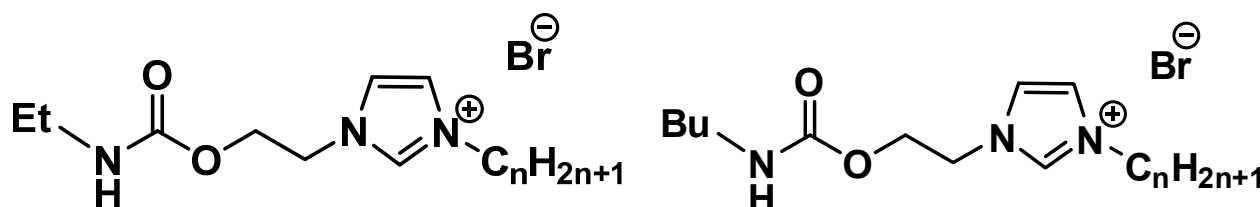


Рис. 1. Химическая структура амфифилов ИАК- n и ИАК- n (Бу) ($n = 14, 16, 18$).

Методами тензиометрии, кондуктометрии и флуоресцентной спектроскопии показано, что введение уретанового фрагмента с этильным или бутильным заместителем в молекулу приводит к снижению критической концентрации мицеллообразования в 3 и 10 раз соответственно, по сравнению с аналогами без карбаматного фрагмента. Для всех амфифилов характерно формирование сферических агрегатов с гидродинамическим диаметром 4-10 нм. Оценка антимикробной способности выявила, что все исследуемые амфифилы проявляют высокую бактериостатическую и бактерицидную активность преимущественно в отношении грамположительных бактерий и при действующих концентрациях амфифилов обладают низкой гемолитической активностью. Данные соединения способны образовывать липоплексы с декамером ДНК в наноразмерном диапазоне, причем взаимодействие компонентов носит преимущественно кооперативный характер.

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

Агрегационные свойства и функциональная активность нового триаллил-замещенного катионного ПАВ с додецильным радикалом

Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Габдрахманов Д.Р., Захарова Л.Я.

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

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое практическое применение во многих областях. Однако проблема создания супрамолекулярных систем с контролируемыми свойствами, морфологией агрегатов и функциональной активностью до сих пор не решена. Поэтому

поиск новых амфифильных соединений с заданными функциональными свойствами является актуальной задачей.

В рамках данной работы синтезировано новое катионное триаллильное ПАВ с додецильным радикалом (ТАЛ-12) (Рис. 1) и исследована его агрегационная способность и солубилизационное действие по отношению к гидрофобному красителю.

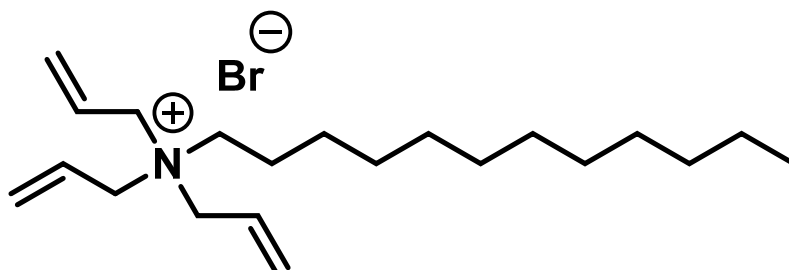


Рис. 1. Химическая структура нового триаллильного ПАВ с додецильным радикалом.

Изучение агрегационной способности данного амфифила проводили методами тензиометрии, кондуктометрии и флуоресцентной спектроскопии. Показано, что для ТАЛ-12 на графиках изотермы поверхностного натяжения и зависимости удельной электропроводности от концентрации амфифила наблюдается два перегиба: первый в области 1 мМ, а второй при 10 мМ. Подобное поведение нетипично для классических аммонийных аналогов, и, вероятно, является следствием морфологических перестроек, происходящих в системе. Степень связывания с бромидными противоионами для ТАЛ-12 варьировалась в зависимости от концентрации ПАВ и не превышала 35 %. Методом динамического и электрофоретического рассеяния света выявлено, что максимальное значение дзета-потенциала для данного ПАВ составляет +90 мВ, а размеры варьируются в диапазоне 100-120 нм. Лишь в области концентраций 8-10 мМ гидродинамический диаметр частиц не превышает 10 нм.

Смешанные мицеллы на основе гексадецилтрифенилфосфоний бромид и неионных ПАВ: агрегационные свойства и солубилизация индометацина

Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ

Казанский научный центр РАН, Казань

Неионные ПАВ широко востребованы в производстве моющих средств, в нефтедобывающей промышленности и являются перспективными с точки зрения биомедицинского применения, благодаря их низкой токсичности. Однако известно, что на процесс солубилизации многих субстратов, кроме

гидрофобных взаимодействий, может влиять электростатическое притяжение между носителем и субстратом. Поэтому формирование смешанных композиций на основе неионных и катионных ПАВ является перспективным путем формирования наноконтейнеров для лекарственных препаратов.

В качестве катионного ПАВ нами был выбран представитель ряда алкилтрифенилфосфоний бромидов - гексадецилтрифенилфосфоний бромид (ТФФБ-16), так как в индивидуальном растворе он обладает низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ), высокой солюбилизационной емкостью по отношению к гидрофобным субстратам, а сам трифенилфосфониевый катион широко применяется при конструировании целевых наноконтейнеров.

В настоящей работе сформированы смешанные мицеллы на основе гексадецилтрифенилфосфоний бромида и неионных ПАВ (Твин-20 и Бридж-35) при мольной доле компонентов, равной 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1. Комплексом физико-химических методов определены значения ККМ. Рассчитаны солюбилизационные емкости сформированных наноразмерных агрегатов по отношению к лекарственному веществу индометацину. Установлено, что в системе ТФФБ-16/Бридж-35 наблюдается синергетический эффект при мольной доле катионного ПАВ 0.5 и 0.7, что выражается в снижении ККМ и возрастании значений солюбилизационной емкости по отношению к индометацину по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ. Таким образом, формирование смешанной композиции ТФФБ-16/Бридж-35 позволяет снизить токсичность системы с сохранением высокой функциональной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160015.

Изменение локальной намагниченности ферромагнитных пленок на основе CoFeV под действием поля рассеяния кластеров наночастиц Fe/Fe₃O₄

Куницына Е.И., Аллаяров Р.С., Коплак О.В., Моргунов Р.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Датчиков гигантского магнитосопротивления (GMR) являются перспективными платформами для регистрации ферромагнитных микро и наночастиц и магнитомеченных клеток. Они совместимы со стандартной технологией кремниевых интегральных систем и могут быть интегрированы в индивидуально адресную матрицу очень высокой плотности [8, 9].

В нашей работе представлены экспериментальные результаты измерения перемагниченных областей тонкопленочных структур CoFeV и CoFeV/Ta/CoFeV с перпендикулярной магнитной анизотропией и их

моделирование. Под действием дипольного магнитного поля рассеяния наночастиц $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ нанесенных на поверхность структур.

Магнитное поле рассеяния наночастиц $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ сдвигает поле переключения намагниченности спиновых вентилях и монослойных платформ (рис. 1). С помощью атомно- и магнито-силовой микроскопии получены данные о размерах областей перемагничивания ферромагнитной платформы под наночастицами $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Размеры областей перемагничивания ферромагнитной платформы под наночастицами превышают размеры наночастиц. Моделирование позволило рассчитать распределение намагниченности тонких пленок в гетероструктурах $\text{CoFeB}/\text{Ta}/\text{CoFeB}$ и в одиночных ультратонких пленках CoFeB в присутствии кластеров магнитных наночастиц на их поверхности.

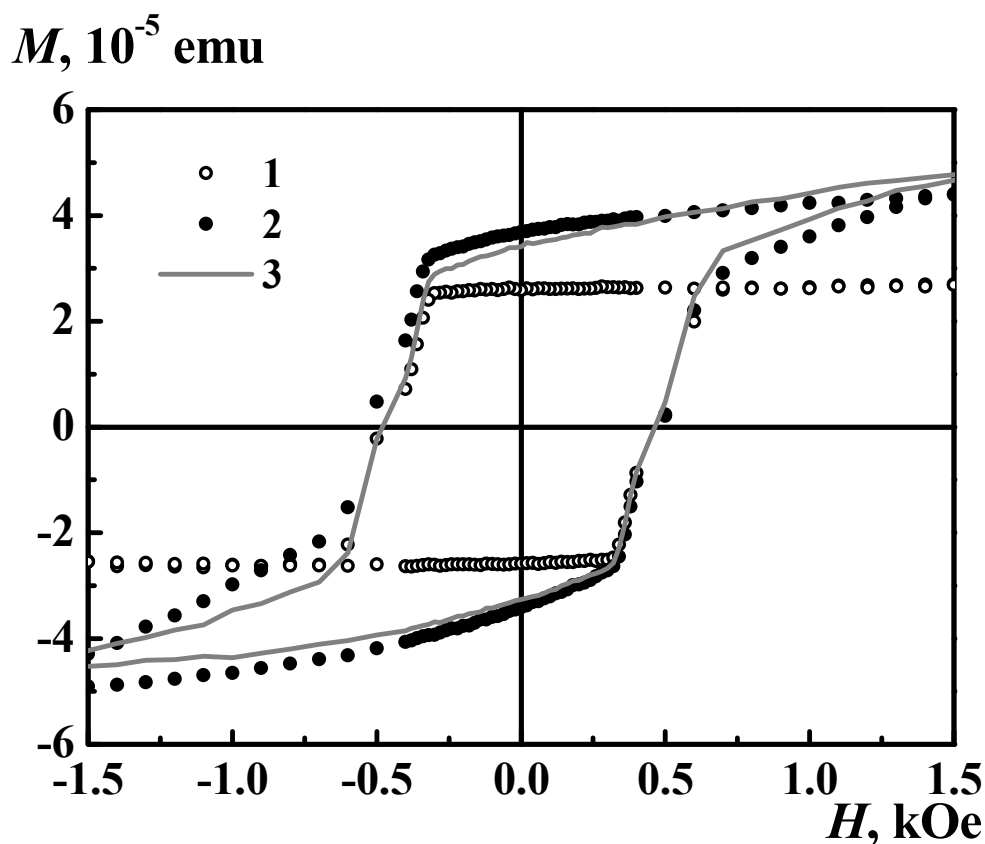


Рис. 1. Гистерезисы магнитного момента при температуре 2 К образца $\text{CoFeB}/\text{Ta}/\text{CoFeB}$: 1 – без наночастиц, 2 – платформа с нанесенными на поверхность наночастицами $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 3 - сумма гистерезисов, измеренных по отдельности для наночастиц и для платформ.

Механизм реакции диоксигенации оксида азота сублимированными слоями Mn-мезо-тетраарлпорфиринов

Айрапетян В. А.,¹ Куртикян Т.С.¹, Мартиросян Г. Г.¹, Оганесян А. А.¹,
Оганесян Г. Ш.¹, Ирецкий А. В.²

1. Центр исследования строения молекул Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии АН РА, Ереван, Армения
2. Department of Chemistry, Lake Superior State University, Sault Sainte Marie, MI 49783 USA

Низкотемпературное взаимодействие $O_2(^{18}O_2)$ с пористыми сублимированными слоями $Mn^{II}(Por)$ (Por – мезо-тетрафенил- и мезо-тетра-*p*-толил-порфирилато дианионы) ведет к образованию известных $Mn^{IV}(Por)(^2\eta-O_2)$ комплексов с боковой координацией молекулярного кислорода. Небольшие порции NO (^{15}NO , $N^{18}O$) были добавлены в криостат при криогенных температурах и за ходом последующих реакций следили измерениями Фурье ИК-спектров. При повышении T от 80 до 120 К расходование количества координированного O_2 сопровождается ростом коррелирующих по интенсивности полос интермедиата. Эксперименты с изотопными $^{18}O_2$, ^{15}NO и $N^{18}O$ совместно с расчетами методом функционала плотности дают основания отнести их к пероксинитритному комплексу $(ON)Mn(Por)(^1\eta-OONO)$. Нагрев до RT приводит к образованию нитратных комплексов $Mn(Por)(^1\eta-ONO_2)$, демонстрируя способность отмеченной системы промотировать реакцию диоксигенации NO по всей вероятности посредством разрыва пероксидной $O-O$ связи и образования манганильного $Mn=O$ комплекса. В то же самое время идет образование сравнимых количеств нитритных комплексов $Mn(Por)(^1\eta-ONO)$. Слует отметить, что если нагрев системы $Mn^{IV}(Por)(^2\eta-O_2) + NO$ происходит в присутствии слабых σ -донорных лигандов (ТГФ и ДМС) продукт реакции на $\sim 90\%$ представляет собой нитратный комплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения (Грант # 18Т-1D242).

[1] Kurtikyan T. S., Hayrapetyan V. A., Mehrabyan M. M., Ford P. C. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 11948.

[2] Martirosyan G., Azizyan A., Kurtikyan T., Ford P. C. *Chem. Commun.*, 2004, 1488.

Концентрация молекул примембранного гемоглобина в эритроците

Лаврик Н.Л.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Молекулы гемоглобина Hb в эритроцитах могут находиться в двух состояниях: в объёме и в мембраносвязанной форме (МВHb). Данные последних лет показывают, что связывание Hb с компонентами мембраны имеет очень большое биологическое значение. В частности образование комплекса гемоглобина с внутренней поверхностью мембраны влияет на регуляцию метаболизма глюкозы, структурные свойства цитоскелета. Повышенное количество МВHb может быть связано со многими болезнями системы крови, вызванными не только нарушениями структуры молекулы гемоглобина, но и нарушениями в системе антиоксидантной защиты и действием различных ксенобиотиков, окислительных и гликирующих агентов.

Величины концентрации молекул гемоглобина, которые находятся в примембранной области клетки эритроцита, по данным разных авторов заметно различаются. Так в работе 1 эта величина оценивается в 0.5% и менее от общего количества гемоглобина, а в работе 2 – 3-4% от общего количества гемоглобина. Следует заметить, что методы определения количества примембранных молекул гемоглобина были различными: в работе 1 – Раманспектропия (неинвазивный), а в 2 – выделение и анализ теней эритроцитов (инвазивный).

Целью настоящей работы была количественная оценка возможно максимальной концентрации молекул гемоглобина N, которые находятся в примембранной области и могут образовать спектриновый комплекс. Для этой оценки нужно оценить количество молекул гемоглобина, которые могут разместиться на внутренней поверхности мембраны эритроцита

Для оценки были использованы надёжно установленные и общепринятые значения параметров клетки эритроцитов и молекулы гемоглобина. Поверхность эритроцита составляет $1.45 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$ (Эта величина относится к внешней поверхности мембраны. Внутренняя поверхность мембраны будет меньше, поскольку нужно учесть толщину мембраны и спектринового слоя, которые в сумме составляют около 15 нм. Эта величина более чем в 200 раз меньше радиуса эритроцита и поэтому за величину внутренней поверхности эритроцита мы принимаем величину внешней поверхности). Радиус молекулы гемоглобина составляет 0.34 нм, что, соответственно, даёт занимаемую им площадь $3.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Отсюда $N = 4 \cdot 10^8$ штук. Эта величина очень близка к числу молекул гемоглобина в эритроците $3.4 \cdot 10^8$ штук. Таким образом, теоретически все молекулы Hb могут «разместиться» на внутренней стороне мембраны эритроцита.

Потенцирование хинолонов с помощью магнитного изотопа магния ^{25}Mg

Летута У.Г.
ОГУ, Оренбург

Магнитный изотоп магния ^{25}Mg увеличивает жизнеспособность бактериальной культуры по сравнению с немагнитными изотопами $^{24,26}\text{Mg}$: растёт скорость роста, количество КОЕ, внутриклеточная концентрация АТФ [1]. Механизм влияния магнитного изотопа на биологические процессы связан с участием магнитного ядра в ферментативном процессе с переносом электронов [2-3]. Одно из основных физиологических свойств бактерий – антибиотикорезистентность, – также оказалось магнитно-чувствительным [4]. Совместное действие антибиотиков и изотопов магния на бактерии приводит к увеличению или уменьшению эффективности антибактериального препарата. Наблюдаемые эффекты зависят от мишени действия антибиотика и наличия магнитного момента у ядра изотопа магния.

Цель данной работы – изучение влияния изотопов магния на бактериальную чувствительность *E. coli* к антибиотикам из группы хинолонов. Молекула хинолона взаимодействует с ферментами гиразой и топоизомеразой IV, превращая их в токсичные, что приводит к повреждению бактериальной хромосомы и гибели микроба.

В работе исследовано совместное влияние хинолонов и изотопов магния на рост и морфологию бактерий. Получены экспериментальные данные кинетики роста, КОЕ, свидетельствующие о повышенной чувствительности бактерий к некоторым хинолонным антибиотикам в присутствии магнитного изотопа магния. Минимальная ингибирующая концентрация ципрофлоксацина была меньше в случае добавления магнитного магния в питательную среду. Обсуждаются механизмы магнитно-изотопного эффекта ^{25}Mg : его влияние на ферментативную активность магний-зависимых ферментов, участвующих в защите клеток от действия антибиотиков. Предложен способ потенцирования ципрофлоксацина с использованием магнитного изотопа магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации, № СП-225.2019.4.

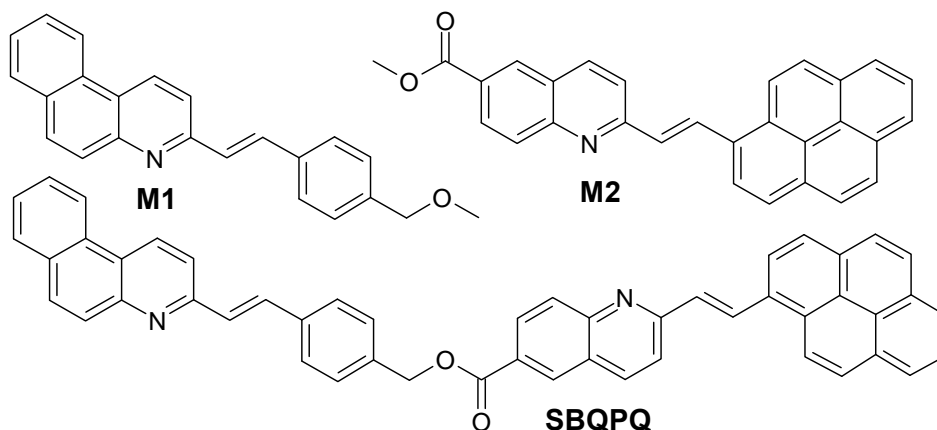
- [1] U.G. Letuta, V.L. Berdinskiy, Bioelectromagnetics, 2017, 38, 581–591.
- [2] A.L. Buchachenko, Magneto-Biology and Medicine, New York: Nova Science, 2014, p. 248.
- [3] U.G. Letuta, V.L. Berdinskiy, C. Udagawa, Y. Tanimoto, Bioelectromagnetics, 2017, 38, 511–521.
- [4] U.G. Letuta, A.S. Vekker, T.A. Kornilova, A.A. Gryaznov, I.A. Cheplakov, Doklady Biochem. Biophys., 2016, 469, 281–283.

Спектральные и фотохимические свойства стирилбензо[f]хинолин-пиренилхинолилэтиленовой диады

Ли В.М., Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Ранее нами было показано, что симметричные бихромофорные диады на основе фрагментов 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ) и 2-[(2-(пирен-1-ил)этинил]хинолина (PQ) вступают в реакции *E-Z*-фотоизомеризации (ФИ) и [2+2]фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенных циклобутанов. Реакция ФЦП обычно мешает функционированию диарилэтиленов в качестве молекулярных переключателей и логических вентилях, поэтому мы предположили, что пространственное разделение двойных связей в фотохромных фрагментах диады с помощью короткого карбоксиметиленового мостика позволит сохранить ФИ фотохромных фрагментов и “отключить” реакцию ФЦП.

Для проверки этого предположения, в настоящей работе исследована несимметричная бихромофорная диада SBQPQ, в которой PQ и SBQ фрагменты связаны друг с другом посредством CH_2OCO -группы, а также монохромофорные модельные соединения M1 и M2.



Показано, что все исследуемые соединения под действием света подвергаются обратимой фотоизомеризации и не вступают в реакцию ФЦП. В диаде SBQPQ наблюдается сильное тушение флуоресценции и транс-цис фотоизомеризации SBQ-фрагмента по сравнению с M1, что можно объяснить наличием сильного ферстеровского переноса энергии с SBQ на PQ хромофор.

Таким образом, объединение SBQ и PQ-фрагментов в единую систему посредством карбоксиметиленового мостика позволяет “отключить” реакцию ФЦП по сравнению с симметричными диадами на основе этих фотохромов, однако, приводит к значительному снижению фотоактивности SBQ-фрагмента из-за сильного межхромофорного переноса энергии по механизму Ферстера.

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

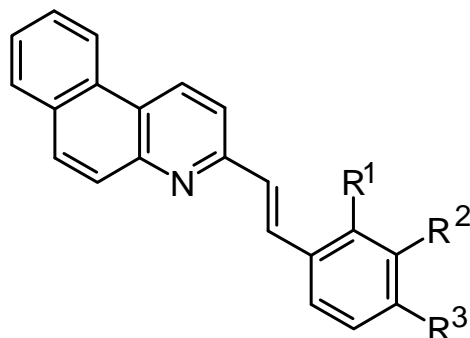
Фотохимические свойства замещенных в стирильном фрагменте 3-стирилбензо[f]хинолинов

Будыка М.Ф.¹, Ли В.М.¹, Гавришова Т.Н.¹, Дозморев С.А.²

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. ФФФХИ МГУ им. Ломоносова, Москва

Производные 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ) обладают интересным сочетанием спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств – высокими (0.2 – 0.5) квантовыми выходами транс-цис (ϕ_{tc}) и цис-транс (ϕ_{ct}) фотоизомеризации (ФИ) и сравнимыми по величине квантовыми выходами флуоресценции (ϕ_{fl}) транс-изомеров. Это довольно редкое качество, поскольку флуоресценция и ФИ транс- (E-) изомера ДАЭ – это два конкурентных процесса, происходящих с участием низшего синглетно-возбужденного (S1) состояния (ФИ может происходить и после интеркомбинационной конверсии в триплетно-возбужденное состояние), поэтому сумма квантовых выходов фотофизического и фотохимического процессов не может быть больше единицы. С целью расширения и дополнения ряда производных SBQ, обладающих полезными свойствами, в настоящей работе мы исследовали фотохимические свойства транс-3-(2-метоксистирил)бензо[f]хинолина (2MSBQ) и транс-3-(4-метоксиметилен-стирил)бензо[f]хинолина (4MMSBQ).



	R ¹	R ²	R ³
SBQ	H	H	H
2MSBQ	OMe	H	H
4MMSBQ	H	H	CH ₂ OMe

Исследования показали, что оба производных SBQ подвергаются обратимой фотоизомеризации (ФИ) с квантовыми выходами 0.2 – 0.5, при этом 4MMSBQ является также люминофором с $\phi_{fl} > 0.1$. Для 2MSBQ ϕ_{fl} слегка меньше 0.1, кроме того, при облучении 2MSBQ достигалось не истинное, а квази-фотостационарное состояние, поскольку при длительном облучении происходил постепенный рост поглощения в видимой области 430 – 440 нм. Появление ДВПП в видимой области, предположительно, связано с протеканием реакции фотоциклизации в *цис*-изомере фотохрома, которая является побочной по отношению к *цис*-транс ФИ этого изомера. При анализе совокупности полученных ранее и в настоящей работе данных обнаружен ряд интересных эффектов заместителей на свойства производных.

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

Влияние поверхностного заряда и размеров наночастиц золота на фотопроцессы органолюминофоров

Матвеева К.И., Зюбин А.Ю., Демишкевич Е.А., Огнедюк А.А., Самусев И.Г.,
Медведская П.Н.

ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград.

В настоящее время наночастицы золота широко используются в оптике, биофизике, химии. В зависимости от поставленных задач коллоидные золотые наночастицы могут использоваться как для усиления интенсивности (металл-усиленная флуоресценция), так и для тушения флуоресценции. В литературе отражены исследования по влиянию НЧ золота различных размеров на фотопроцессы ряда красителей при комплексообразовании с НЧ.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния наночастиц золота контролируемого размера на фотопроцессы флуоронового красителя родамина 6Ж (Р6Ж). Выполнен химический синтез сферических наночастиц золота варьируемого размера с отрицательным и положительным поверхностным зарядом. Методами фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы размеры синтезированных наночастиц, а также рассчитаны концентрации золотых НЧ в коллоиде. Оптические свойства НЧ были исследованы методом спектрофотометрии. Также были проведены флуоресцентные исследования комплекса наночастица-краситель (Au-Р6Ж). Показано влияние одиночных сферических частиц и димеров на фотопроцессы в комплексах.

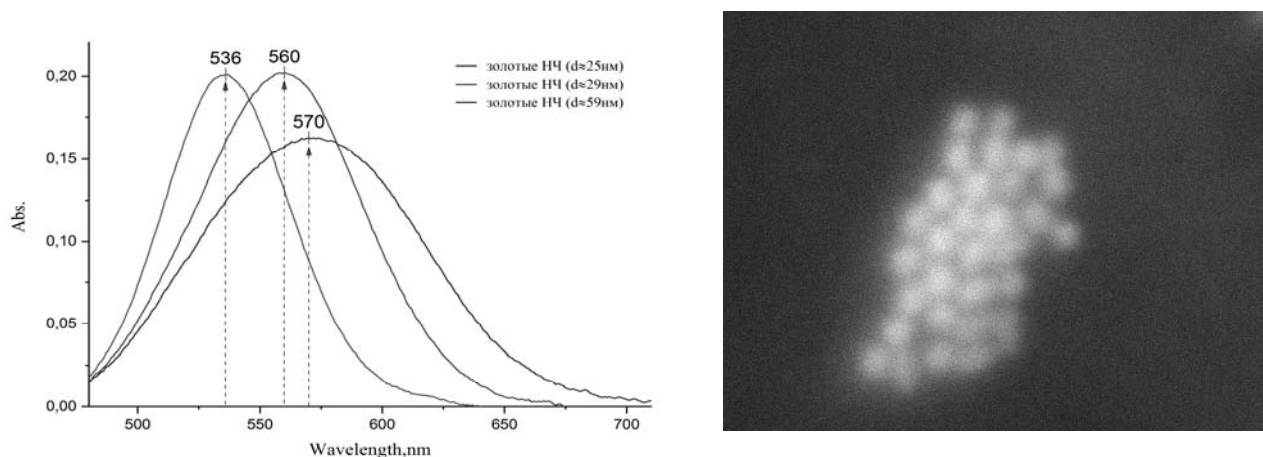


Рис.1. Спектры поглощения сферических золотых наночастиц варьируемого размера (от 25 нм до 59 нм) и СЭМ фотография агломерации золотых наночастиц ($d \approx 25$ нм)

Исследование было выполнено в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) для поддержки молодых ученых, обучающихся в аспирантуре («Аспиранты») (проект № 19-32-90087).

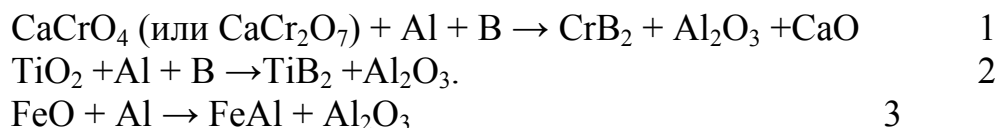
Получение композиционных материалов в системе Fe-Cr-Ti-B методом СВС-металлургии

Милосердов П.А., Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Милосердова О.М.
ИСМАН РАН, г. Черноголовка

В данной работе исследуются термитные смеси на основе хроматов кальция CaCrO_4 и CaCr_2O_7 для получения методом СВС-металлургии композиционного материала: бориды хрома, титана, диборид титана-хрома и железоалюминиевая связка.

Керамика на основе боридов хрома, обладает уникальными свойствами: высокая твердость (20-22 ГПа), высокой температурой плавления (2200 °С), хороший модуль упругости (211 ГПа), хорошей стойкостью к окислению, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом термического расширения, высокая износостойкость и химическая инертность. Диборид титана обладает исключительно высокой твердостью (~25-35 ГПа при комнатной температуре), высокой температурой плавления (3225 °С), высокой теплопроводностью и электрической проводимостью. Система Ti-Cr-B имеет твердость выше индивидуальных соединений и, с недавних пор, интенсивно исследуется, как перспективный материал для ядерной энергетики. По сравнению с TiB_2 и CrB_2 диборид титана-хрома обладает более высокой твердостью, стойкостью к окислению и износостойкостью. Однако, хотя диборид $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ имеет множество хороших свойств, его высокая хрупкость ограничивает его использование в чистом виде.

Для исследований использовали 3 схемы химического превращения:



Для термодинамических расчетов и экспериментов в исходных смесях варьировали содержание смесей 1 и 2 в зависимости от α , где $\alpha = [\text{M}_2 / (\text{M}_1 + \text{M}_2)] \times 100 \%$, M_1 – масса смеси 1, а M_2 – масса смеси 2. Смесь по схеме 3 добавляли в исходную из расчета на получение 15 масс.% FeAl от массы боридных продуктов.

Эксперименты показали что смеси способны к горению при любом соотношении α , пределы по фазоразделению наступают на смесях с CaCrO_4 при $\alpha = 40 \%$, на смесях с CaCr_2O_7 при $\alpha = 50 \%$. Использование CaCr_2O_7 , помимо расширения пределов фазоразделения, позволило увеличить выход целевого продукта. Полученные продукты представляют собой, согласно анализам, смесь боридов (CrB , CrB_2 , TiB_2 , $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_2$) распределенных в интерметаллидной матрице FeAl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00804.

Моделирование динамики вторичных фотореакций

Морозов В.А.

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

В качестве математического моделирования некоторых характерных черт динамики вторичной фотохимической реакции, приведено описание динамики заселенности состояний двух связанных динамическим взаимодействием, различных двухуровневых молекул (рассматриваемых как молекула “реагента” и молекула “продукта” реакции), которые спонтанно излучают флуоресценцию после возбуждения одной из них (молекулы реагента). На основе использования решения уравнения Шредингера для полной системы из этих молекул и квантованного поля их спонтанной флуоресценции получена система из пяти уравнений, три из которых отражают динамику заселенности и когерентность коллективных возбужденных состояний молекул, а каждое из двух других уравнений описывает динамику основного состояния одной из молекул при регистрации фотона соответствующей флуоресценции, т.е. эти два уравнения описывают селективную динамику заселенности конечного при рассматриваемой реакции состояния молекул ансамбля. Знание такой динамики необходимо для оценки эффективности этой реакции. Полученная система уравнений отличается от обычно используемой при рассмотрении динамики рассматриваемой реакции полуклассической системы оптических уравнений Блоха. Отличие состоит в том, что вместо двух отмеченных выше полученных уравнений система Блоха содержит одно уравнение, которое отражает динамику заселенности основного коллективного состояния молекул, т.е. неселективно описывает динамику заселенности основного состояния молекул ансамбля. Приведены характерные примеры, показывающие эффективность полученного селективного описания динамики вторичной фотохимической реакции.

Покрытия для консервации памятников письменности на основе поли- ксилилена, полученные в потоке азота.

*Несмелов А.А.¹, Завьялов С.А.¹, Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Малахов С.Н.¹,
Дмитряков П.В.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}*

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

В последнее время полимерные покрытия все чаще используются для защиты исторических документов на бумажных носителях от внешних воздействий. Покрытия из поли-пара-ксилилена (ППК) и его производных, синтезированные методом полимеризации из газовой фазы на поверхности (ГПП), представляют собой полимерные покрытия со строго контролируемой толщиной, высокой

сплошностью и равномерностью нанесения на подложки со сложным рельефом. Проведение процесса в условиях вакуума приводит к отсутствию в системе кислорода, который негативно влияет на процессы полимеризации. Однако в процессе консервации архивных документов не всегда возможно подвергать их вакуумированию. Альтернативой является получение ППК-покрытий в потоке инертного газа. В настоящей работе предпринята попытка получить покрытия на основе незамещенного и хлорзамещенного ППК (ППК-Cl) в потоке азота, а также провести их сравнение с покрытиями, полученными в вакуумных условиях.

Тонкопленочные ППК и ППК-Cl покрытия синтезированные в потоке азота и в вакууме были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис.1).

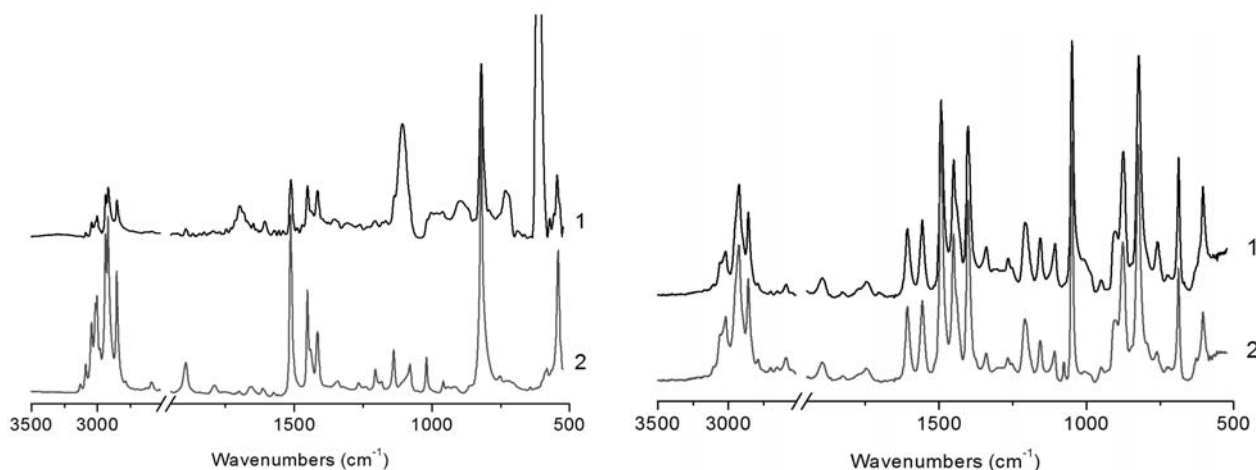


Рис. 1. ИК-спектры образцов ППК (а) и ППК-Cl (б): полученных «в потоке» (1) и в вакууме (2)

Исследование ИК-спектров показало, что покрытия на основе ППК-Cl, в отличие от аналогичных покрытий из ППК, полученные в вакууме и в потоке азота, не имеют значимых различий по составу и структуре и могут успешно применяться для защиты и консервации исторических документов на бумажных носителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-00-00427 и 18-03-00582) с использованием оборудования РЦ НИЦ КИ

Моделирование конформационных перестроек адсорбированной на металлической наночастице макромолекулы во внешнем электрическом поле

Кучеренко М.Г., Неясов П.П., Кручинин Н.Ю.

Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбургский
государственный университет, Оренбург

В настоящее время осуществляется интенсивный поиск способов управления конформационными перестройками макромолекул для их применения в электромеханических наносистемах. В данной работе исследованы свойства

специально созданной аналитической модели [1-2] конформационных перестроек адсорбированной на металлической наночастице гауссовой макромолекулярной цепи во внешнем электрическом поле [3]. Представлены результаты расчетов структуры цепей полиэлектролитов на основе этой модели, а также молекулярно-динамического (МД) моделирования полипептидов вблизи золотой наночастицы [1].

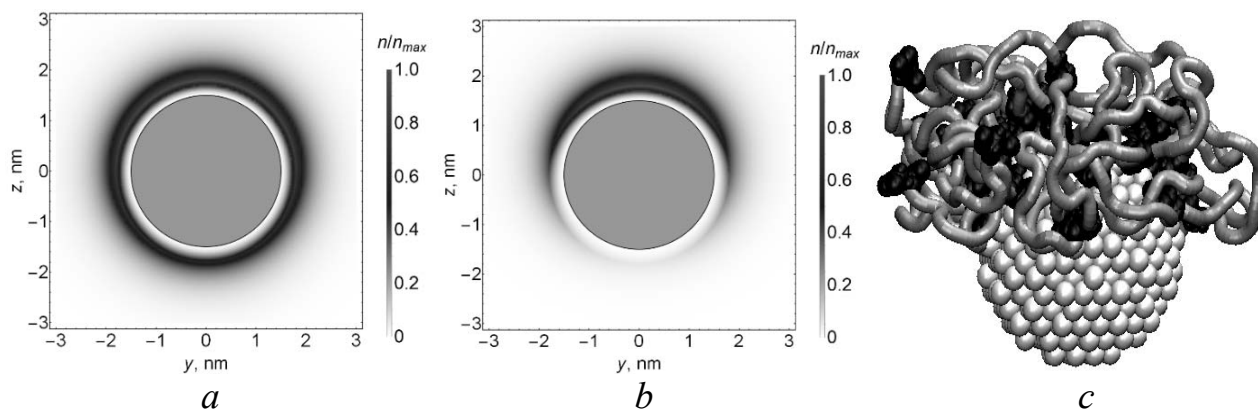


Рис. 1. Пространственные распределения плотности звеньев заряженной макромолекулы $n(y, z)$ при различном эффективном заряде звена e' : 0.1 (a), 0.5 (b). (c) -результат МД-моделирования конформаций однородно заряженного полипептида на поверхности поляризованной золотой наночастицы.

Установлено, что увеличение напряженности внешнего электрического поля, либо заряда звеньев, приводит к смещению звеньев макромолекулярной опушки на один из полюсов поляризованной наночастицы (рис. 1). Результаты, полученные в рамках модели, качественно совпадают с результатами МД-моделирования, что позволяет говорить о хороших перспективах использования внешнего электрического поля для управления конформациями полимерных молекул в такой наносистеме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

1. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 2. С. 177-185.

2. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г., Неясов П.П. // Ж. физич. Химии (в печати).

3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

Роль висмута в структурно-химической характеристике Fe/C катализаторов гидрирования СО: ИК- спектроскопия диффузного отражения.

Панкина Г.В., Харланов А.Н.

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

Получение углеродных материалов (УМ) на основе возобновляемых источников растительного происхождения или биомассы сегодня достаточно широко распространено [1-2].

В качестве носителей Fe/C- катализаторов, промотированных Bi, использован УМ на основе древесины кустарника ирги (C_{Am}). Спектры РФА катализаторов Fe/ C_{Am} и FeBi/ C_{Am} показали присутствие магнетита уже на стадии приготовления, причем существенно выше их обнаружено для системы FeBi/C.

Состояние катионов и атомов поверхности исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием монооксида углерода в качестве молекулы-зонда (Рис.1). Анализ ИК-спектров показывает, что на поверхности образца Fe/ C_{Am} формируются одновременно частицы оксида железа, изолированные катионы Fe^{2+} и кластеры, состоящие из одного или нескольких катионов железа. При введении висмута в Fe/ C_{Am} формируются только частицы оксида железа, а вклад изолированных катионов и кластеров невелик. Такие частицы значительно легче восстанавливаются в атмосфере СО. Так, если после прокаливании при 200°C на поверхности образца Fe/ C_{Am} не наблюдается суб-карбонильных и мостиковых форм адсорбции, то для образца FeBi/ C_{Am} такие формы присутствуют уже после восстановления при данной температуре.

Следовательно, промотирование образца Fe/ C_{Am} висмутом (0.6 масс. %) усиливает адсорбционную способность по отношению к монооксиду углерода, что положительно влияет на процесс восстановления частиц оксида железа.

По нашему мнению, присутствие висмута, локализованного на поверхности носителя, упрочняет связь Fe-C и при этом ослабляет связь Fe-H, что в процессе восстановления в атмосфере СО существенно облегчает формирование χ – карбида, выполняющего роль активной фазы в синтезе Фишера-Тропша.

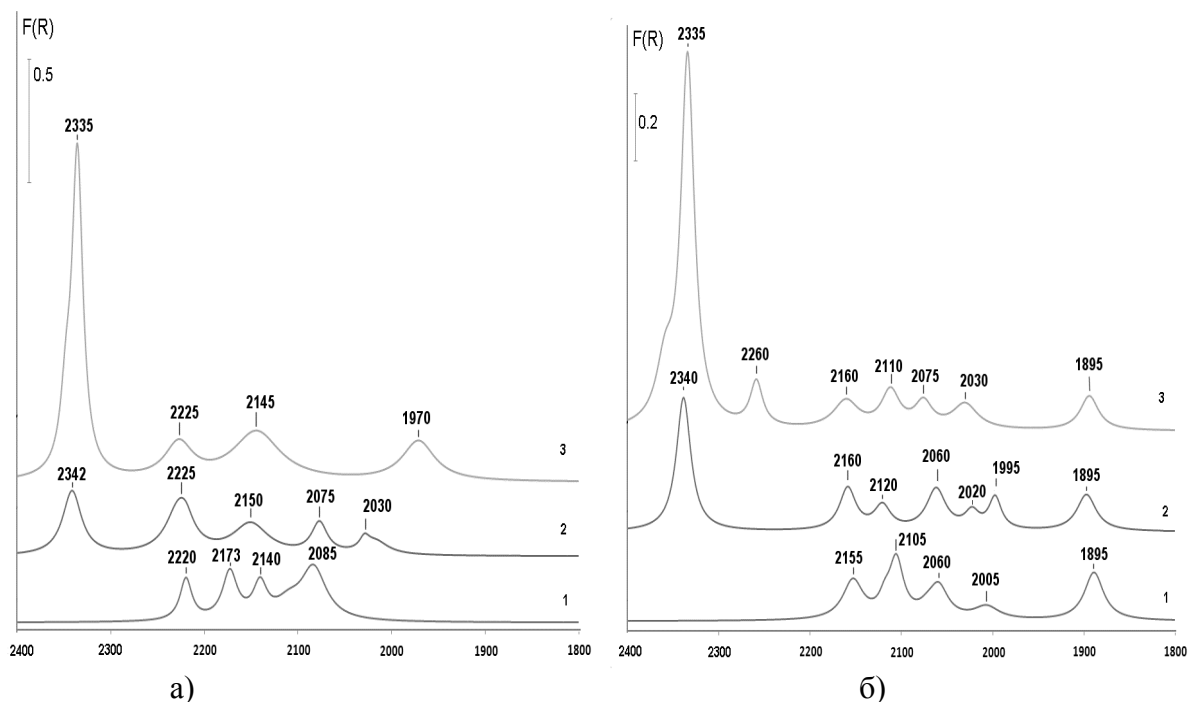


Рис.1. Разностные ИК-спектры после восстановления в CO: а) - Fe/C_{Am} , б) - $FeVi/C_{Am}$ при $P=50$ Торр 1 - при $200^{\circ}C$, 2 - при $300^{\circ}C$, 3 - при $400^{\circ}C$.

Литература

1. Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. P. 3191
2. Faug B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. Vol. 182. P. 1.

Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления Fe/SiO_2 водородом.

Чернавский П.А., Панкина Г.В., Максимов С.В.

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

На сегодняшний день механизм восстановления нанесенных оксидов железа изучен недостаточно, что обусловлено высокой реакционной способностью и конкуренцией процессов восстановления и взаимодействия с носителем [1-2]. Методом непрерывного измерения намагниченности *insitu* в неизотермическом режиме исследована кинетика восстановления Fe_2O_3/SiO_2 водородом для размеров частиц Fe_2O_3 : 5 нм и 15 нм. Внешнее постоянное магнитное поле изменяли в пределах от 60 Э до 5 кЭ. На основании данных СЭМ и микроскопии построены распределения частиц по размерам (рис.1)

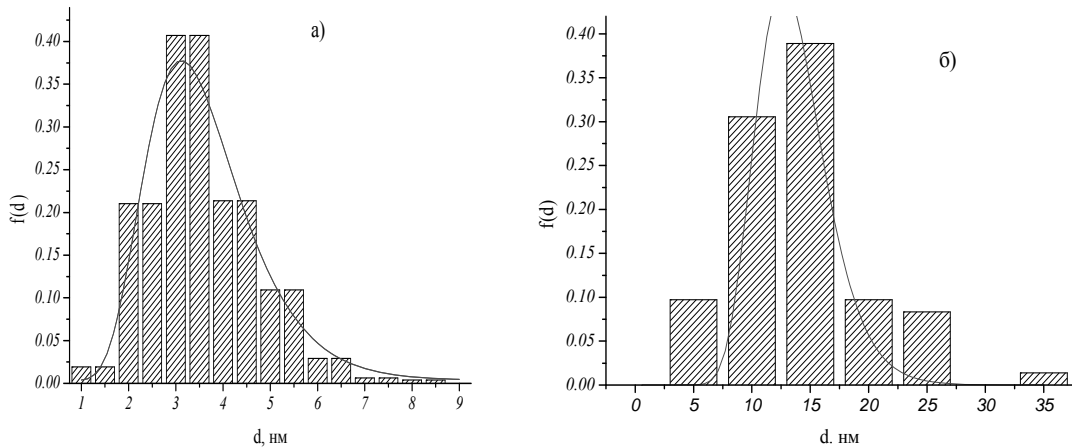


Рис. 1. Микрофотографии и гистограммы распределения частиц гематита в образцах: а) 5% Fe/SiO₂ и б) 15% Fe/SiO₂.

Показано, что при восстановлении Fe/SiO₂ во внешнем магнитном поле имеет место размерный эффект. Так, для частиц размером ≈3 нм на первой стадии восстановления не наблюдается статистически значимого влияния величины магнитного поля (рис.1а). Увеличение размеров до 15 нм приводит к значительной зависимости кинетики(кажущейся энергии активации E*) от магнитного поля (рис.1б).

По-видимому, внешнее магнитное поле может влиять на спиновую структуру поверхности, которая в свою очередь влияет на перенос заряда между поверхностью и адсорбатом, и, как следствие, на диссоциативную адсорбцию водорода[3]. С уменьшением размера частиц растет роль дефектного поверхностного слоя, что сказывается на магнитных свойствах частиц [4].

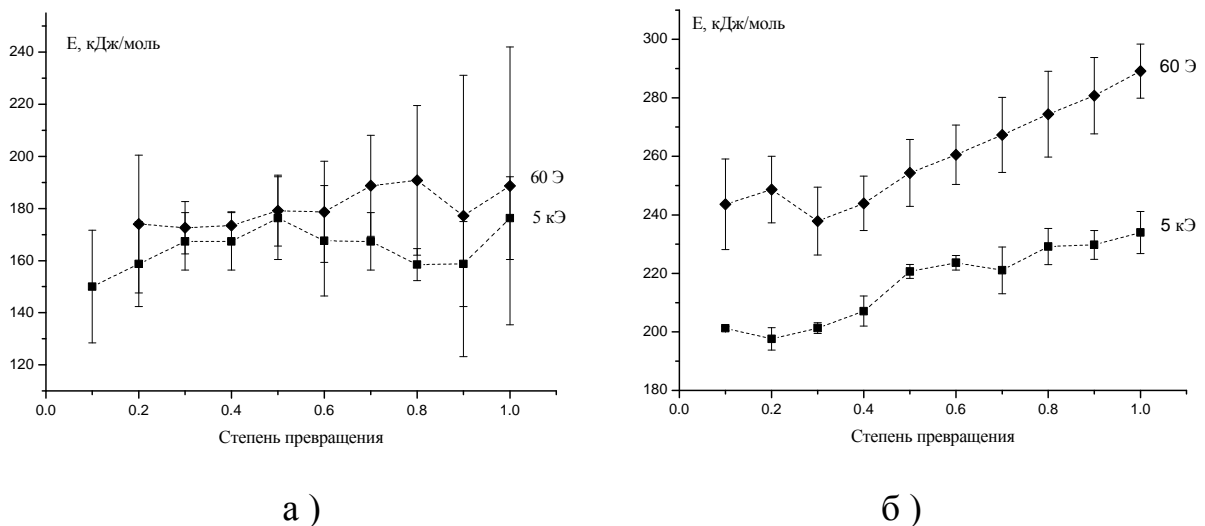


Рис.2. E* от степени превращения в реакции $3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$ для: а) 5% Fe/SiO₂ и б) 15% Fe/SiO₂

Таким образом, установлено влияние внешнего магнитного поля на кинетические параметры процесса восстановления оксидов железа.

Литература

1. Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A., Geus J.W., vander Kraan A.M. // J. Catal. 1989. V.117. P.1.
2. Wimmers O.J., Arnoldy P., Moulijn J.A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1331.
3. Melander M., Laasonen K., Jonsson H. // J. Phys. Chem. C 2014. V.118. P.15863.
4. Dobrynin A.N., Ievlev D.N., Temst K., Lievens P., Margueritat J., Gonzalo J., Afonso C.N., Zhou S.Q., Vantomme A., Piscopiello E., van Tendeloo G. // Appl. Phys. Lett. 2005. V.87. P. 012501.

Конверсия жидких углеводородных топлив в реакторе фильтрационного горения

*Подлесный Д.Н.¹, Зайченко А.Ю.¹, Цветков М.В.¹, Салганский Е.А.¹,
Салганская М.В.^{1,2}*

1. Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

В настоящее время очень актуальна проблема переработки различных жидких горючих отходов на предприятиях. Для эффективной переработки некондиционных горючих жидкостей может быть использован процесс фильтрационного горения в противоточном режиме, схема которого представлена на рис.1.

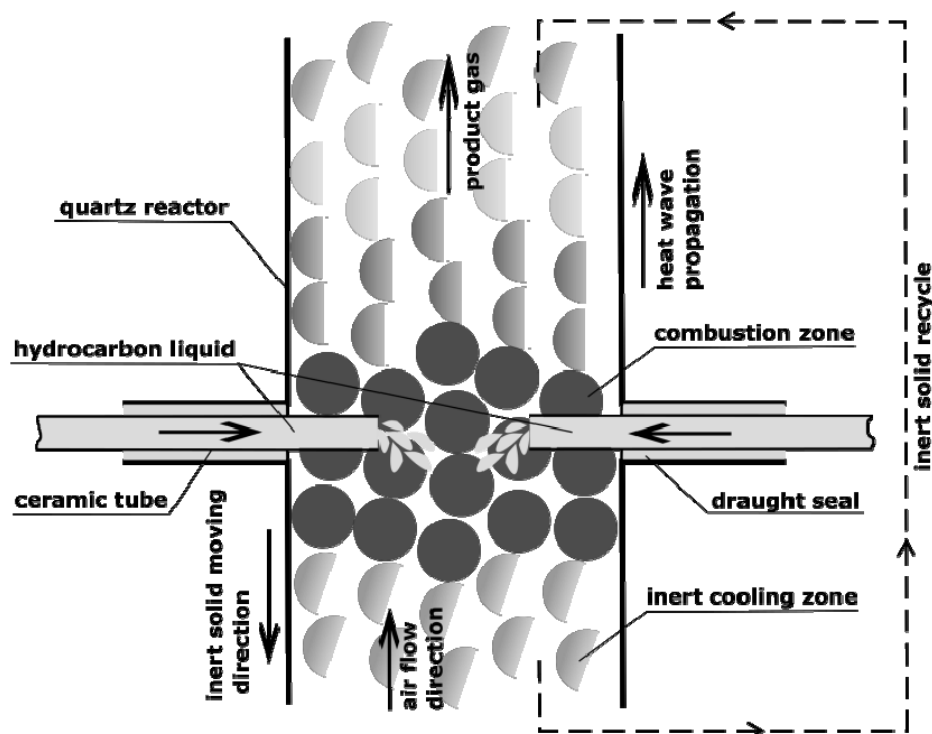


Рис. 1. Схема организации процесса фильтрационного горения жидких топлив.

Переработка горючих жидкостей в фильтрационном режиме строится по двухстадийной схеме. На первом этапе происходит конверсия исходного

горючего в режиме неполного окисления, с образованием горючих газообразных продуктов богатых CO и H₂. При этом один из реагентов (жидкое горючее или газ-окислитель) подается с торца реактора заполненного пористой негорючей засыпкой, а другой в среднюю его часть. В этом случае, инертный материал, загружаемый в верхнюю часть реактора при комнатной температуре, нагревается в противотоке продуктов горения. Инертный материал, выгружаемый из реактора (и одновременно догружается равный объем в верхнюю часть, чтобы слой в реакторе поддерживался постоянным) нагретый в верхней его части отдает тепло газообразному реагенту, подаваемому снизу. Таким образом, инертный материал выгружается из реактора охлажденным, а газообразный реагент, подается в зону реакции при высокой температуре. Подобная схема теплообмена может быть использована в реакторе с подвижным слоем твердого теплоносителя, что позволит обеспечить работу в непрерывном режиме. На втором этапе, полученные газообразные продукты сжигаются в стандартном энергетическом устройстве с получением тепловой и/или электрической энергии.

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 (см. Рис.2.). Объем реактора был заполнен инертным материалом. В качестве инертного материала использовались шарики Al₂O₃ диаметром 5-7 мм. В качестве углеводородного топлива в экспериментах использовали веретенное масло с брутто формулой C₂H₂.

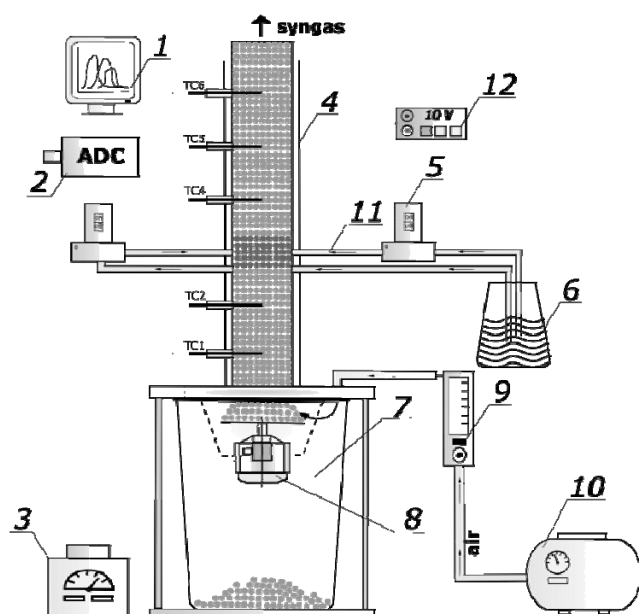


Рис. 2. Экспериментальная установка: 1 – ПК, 2 – АЦП, 3 – ЛАТР, 4 – кварцевый реактор, 5 – перистальтические насосы, 6 – колба жидкого топлива, 7 – бункер-накопитель инертного материала, 8 – вращающийся колосник, 9 – электронный расходомер, 10 – компрессор, 11 – линия подачи топлива, 12 – блок управление насосами.

В работе предложен новый способ конверсии горючих жидкостей в синтез-газ в режиме фильтрационного горения. Создана уникальная лабораторная установка с контролируемой системой подачи жидких топлив. Отработаны режимы получения горючих газообразных продуктов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №АААА-А19-119-022690098-3.

Влияние щелочных металлов на температуры плавления золы отходов растениеводства

*Цветков М.В.¹, Подлесный Д.Н.¹, Цветкова Ю.Ю.¹, Фрейман В.М.^{1,2},
Кислов В.М.¹, Зюкин И.В.^{1,2}, Зайченко А.Ю.¹*

1. ФГБУН Институт проблем химической физики, Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В России ежегодно образуется не менее 100 млн т./год отходов растениеводства, которые могут быть использованы в качестве топлива. В настоящее время одним из перспективных методов термической переработки отходов является газификация в режиме фильтрационного горения, которая предполагает твердое золоудаление. В зависимости от вида сельскохозяйственной культуры в ней содержится различное количество щелочных металлов (до 38 масс%), которые снижают температуру плавления золы.

Целью работы является изучение влияния щелочных металлов на температуру плавления золы сельскохозяйственных отходов растениеводства.

Исследовали следующие типичные виды с/х отходов: лузга семян подсолнечника, рисовая шелуха, пшеничная солома.

Химический состав золы отходов, полученные при 550°C (ГОСТ Р 54185-2010), представлен в таблице (в пересчете на оксиды).

Состав, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ash
Лузга подсолнечника	17.8	14.5	6.4	14.6	8.5	0.1	21.1	9.4	1.9
Рисовая шелуха	89.39	0.22	0.4	1.3	0.57	0.35	5.04	0.87	20.6
Пшеничная солома	36.6	0.8	0.6	10.2	2.5	2.3	35.6	1.1	5.2

С увеличением содержания щелочных металлов снижаются температуры плавления золы. Экспериментально определены температуры деформации золы для рисовой шелухи (1430°C), для пшеничной соломы (860°C), для лузги семян подсолнечника (1170°C).

Таким образом, зола сельскохозяйственных отходов растениеводства склонна к шлакованию и обрастанию на стенках реактора. Для исключения проблем со шлакованием золы температура горения в реакторе не должна превышать температуры деформации золы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-08-00244 и Государственного задания №0089-2019-0018 (№ гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3).

Оптимизация паровоздушной газификации угольной пыли в режиме сверхadiaбатического фильтрационного горения

Полианчик Е.В., Дорофеев С.О.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Теоретически рассмотрена паровоздушная газификация пылевидного угля в противоточном реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем твёрдого теплоносителя. Распыленный уголь потоком транспортного газа подают в среднюю часть реактора для смешивания с воздухом и паром, предварительно нагретыми посредством теплообмена с твёрдым теплоносителем в нижней части реактора [1] (рис.1).

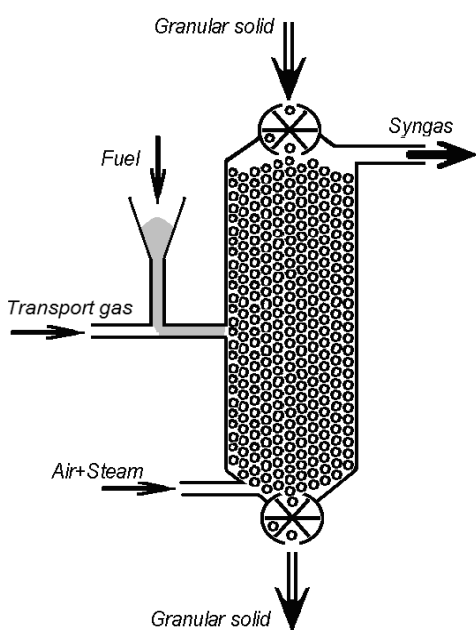


Рис. 1. Параметрическая область для управляющих параметров, обеспечивающих эффективную газификацию без содержания углерода в продуктах, определяется в приближении термодинамического равновесия продуктов. Предложена процедура оптимизации для заданного состава угля. Основные параметры оптимизации - отношение расхода кислорода воздуха и пара к расходу топлива. Оптимум по химическому КПД газификации достигается при расходе твёрдого теплоносителя таком, что его теплоёмкость выше, чем теплоёмкость потока газа-окислителя, но меньше, чем теплоёмкость продукт-газа.

Благодаря эффективной рекуперации тепла в процессе высокая температура горения обеспечивается при малом тепловыделении и оказывается достижим высокий химический КПД газификации, при этом, получаемый продукт-газ свободен от пиролизных смол. В то же время, высокая реакционная поверхность угольной пыли позволяет обеспечить высокую скорость реакции и удельную производительность процесса.

Избыточное тепло, накопленное теплоносителем, дает возможность испарять воду внутри реактора; таким образом, подача пара может быть без дополнительных затрат тепла заменена жидкой водой, улучшая общую энергетическую эффективность газификации.

Рассматриваемый метод в наибольшей степени применим для газификации малозольных топлив.

[1] Salgansky E., et. al. // Fuel. 2017. V. 210. P. 491–496.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3 (тема 0089-2019-0018). Работа частично поддержана РФФИ, проект 19-03-00405А, № гос. регистрации АААА-А19-119011890155-5.

Динамика теплового движения двух нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в Al матрице

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.²

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия
2. Center for Quantum Devices, NBI, Copenhagen, Denmark

С использованием *in-situ* ПЭМ наблюдений исследовалась динамика теплового движения двух нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в сплаве Al с 0.65 ат. % Pb. Показано, что тепловые осцилляции включений пространственно коррелированы [1]. Однако, анализ временных зависимостей их тепловых осцилляций не показал присутствие общей колебательной моды. Тогда как в цепочках, состоящих из 4 [2] и 12 [3, 4] нановключений жидкого Pb, связанных с закрепленными дислокациями, изучавшихся нами ранее в сплавах близкого состава были обнаружены и пространственная и временная корреляции. Также было получено указание на присутствие в тепловых осцилляциях включений общей колебательной моды. Что указывает на некоторую степень синхронизации тепловых осцилляций включений.

Различие степени синхронизации тепловых осцилляций в рассматриваемых случаях, вероятно, связано с более слабым взаимодействием двух включений по сравнению с взаимодействием между включениями в цепочках из 4 и 12 включений.

1. Prokofjev, S.I., Johnson E., Correlated thermal motion of two liquid Pb inclusions attached to a fixed dislocation in an Al matrix, J. Phys. Commun., 2017, 1, 055001
2. Прокофьев С.И., Йонсон Э., Тепловое движение цепочки нановключений жидкого свинца на дислокации в алюминиевой матрице: временные корреляции, XXII Международный междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-22)”, НИИ Физики ЮФУ, 2019, 143-145.
3. Прокофьев С.И., Йонсон Э., Дамен У., Тепловое поведение цепочки нановключений жидкого Pb, связанных одной дислокацией в Al матрице, XXIX Симпозиум «Современная химическая физика», 17-28 сентября 2017 г., Туапсе, 229.
4. Прокофьев, С.И., Йонсон Э., Дамен У., Влияние температуры на тепловые осцилляции цепочки нановключений жидкого Pb на дислокации в Al матрице, XXXI Симпозиум «Современная химическая физика», 16-25 сентября 2019 г., Туапсе, 234.

Радикал-триплетные взаимодействия в реакционных центрах фототрофных бактерий

Проскураков И.И., Кленина И.Б., Фуфина Т.Ю., Васильева Л.Г., Грязнов А.А.
ИФПБ РАН, Пущино

Исследованиями в области органической молекулярной фотофизики был продемонстрирован механизм тушения триплетных состояний молекул за счет их взаимодействия со свободными радикалами [1]. Это тушение протекает в результате возникновения радикал-триплетных пар (РТП), в которых снимается спиновый запрет на дезактивацию триплетов. Тушение триплетных состояний хлорофилльных пигментов фотосинтеза имеет большое значение для предотвращения генерации высокоактивного синглетно-возбужденного кислорода, способного к окислению биологически важных молекул [2]. Основным механизмом тушения в фотосинтетических структурах является триплет-триплетный перенос энергии с хлорофиллов на каротиноиды. Такой перенос невозможен в одном из важнейших комплексов фотосинтеза – реакционном центре фотосистемы 2, ответственном за окисление воды и выделение кислорода. Тем не менее, и в этих комплексах происходит чрезвычайно эффективное тушение триплетов хлорофилла. Нами продолжено изучение реализации механизма РТП на примере близкого аналога фотосистемы 2 – реакционных центров (РЦ) фототрофных бактерий. В бактериальных РЦ в роли радикального состояния выступают однократно восстановленные молекулы т.н. первичного акцептора электрона, хиноны в семихинонной форме. С использованием эффектов магнитного поля нами получено подтверждение участия РТП в наблюдаемом ускорении дезактивации в основное состояние. В частности, обсуждается влияние двойного восстановления первичного акцептора на магнитные эффекты. Результаты исследования позволяют сделать вывод о реализации механизма РТП в реакционных центрах фотосистемы 2.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-00-0207.

[1] Swenberg C.E., Geacintov N.E. Exciton interactions in organic solids. Ch. 10 In: Organic Molecular Photophysics. J. Birks, ed., Wiley, 1973

[2] Di Mascio P., Cadet J. et al. Singlet Molecular Oxygen Reactions with Nucleic Acids, Lipids, and Proteins // Chem. Rev., 2019, vol. 119, p. 2043

Структурные перегруппировки как механизм стабилизации долгоживущих отрицательных молекулярных ионов

*Пшеничнюк С.А.¹, Асфандиаров Н.Л.¹, Рахмеев Р.Г.¹, Таюнов М.М.¹,
Комолов А.С.²*

1. ИФМК УФИЦ РАН, Уфа
2. СПбГУ, Санкт-Петербург

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) [1] в газовой фазе исследованы молекулы двух органических кислот – щавелевоуксусной и α -кетоглутаровой. Помимо интенсивной фрагментации молекул этих соединений при резонансном захвате медленных (0-15 эВ) электронов, в масс-спектрометрическом эксперименте наблюдаются долгоживущие (на микросекундной шкале времени) отрицательные молекулярные анионы (ОМИ), образованные захватом тепловых электронов нейтральными молекулами. Экспериментально определены средние времена выброса (автоотщепления) электронов из ОМИ. Зарегистрированы пики метастабильных отрицательных ионов, свидетельствующие о медленной (микросекунды) диссоциации ОМИ.

Методами теории функционала плотности, в основном B3LYP/6-31+G(d), рассчитаны термодинамические пороги появления фрагментов при ДЗЭ, сродство исследованных молекул к электрону и структурные перегруппировки, ответственные за трансформацию геометрии исходных молекул при захвате электрона и образовании ОМИ. Кроме того, величины сродства к электрону оценены по экспериментально измеренным временам автоотщепления с использованием простой модели [2]. Обобщение ранее полученных данных, свидетельствующих о внутримолекулярном разрыве связей [3], а также о регистрации комплексных отрицательных ионов галогенсодержащих соединений [4], приводит к выводу о важной роли структурных перегруппировок в процессе стабилизации ОМИ.

Работа поддержана грантом РФФ № 19-13-00021.

- [1] Хвостенко, В.И., Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии, М.: Наука, 1981.
- [2] Asfandiarov, N.L., Pshenichnyuk, S.A., Vorob'ev, A.S., Nafikova, E.P., Modelli, A. *Rapid Comm. Mass Spec.* 29 (2015) 910.
- [3] Asfandiarov, N.L., Pshenichnyuk, S.A., Vorob'ev, A.S., Nafikova, E.P., Lachinov, A.N., Kraikin, V.A., Modelli, A. *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 174308.
- [4] Asfandiarov, N.L., Pshenichnyuk, S.A., Rakhmeyer, R.G., Tuktarov, R.F., Zaitsev, N.L., Vorob'ev, A.S., Kočiček, J., Fedor, J., Modelli, A. *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 114304.

Синтез амфифильных солей имидазолия, содержащих дополнительные полярные фрагменты в головной части молекулы на платформе-трет-бутилтиакаликс[4]арена и их каталитическая активность в реакциях кросс-сочетания

Радаев Д.Д.¹, Гафиатуллин Б.Х.¹, Султанова Э.Д.¹, Миронова Д.А.¹,
Бурилов В.А.¹, Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

1. КФУ, Казань
2. ИОФХ, Казань

Катализаторы, обладающие амфифильными свойствами, привлекают большое внимание исследователей, так как открывают возможность проводить традиционные органические реакции между водонерастворимыми реагентами в воде и водно-органических средах. Производные тиакаликс[4]арена являются привлекательной платформой для создания амфифильных ННС-лигандов, способных к образованию самоорганизующихся каталитических систем. Соли имидазолия, содержащие олигоэтиленгликолевые фрагменты, были получены путём прямого алкилирования дибромпроизводными тиакаликс[4]арена N-замещённых имидазолов, которые, в свою очередь, были получены методом алкилирования имидазола бромпроизводными три- и тетраэтиленгликоль монометиловых эфиров. Далее для полученных солей имидазолия была исследована каталитическая активность *in situ* в реакциях кросс-сочетания.

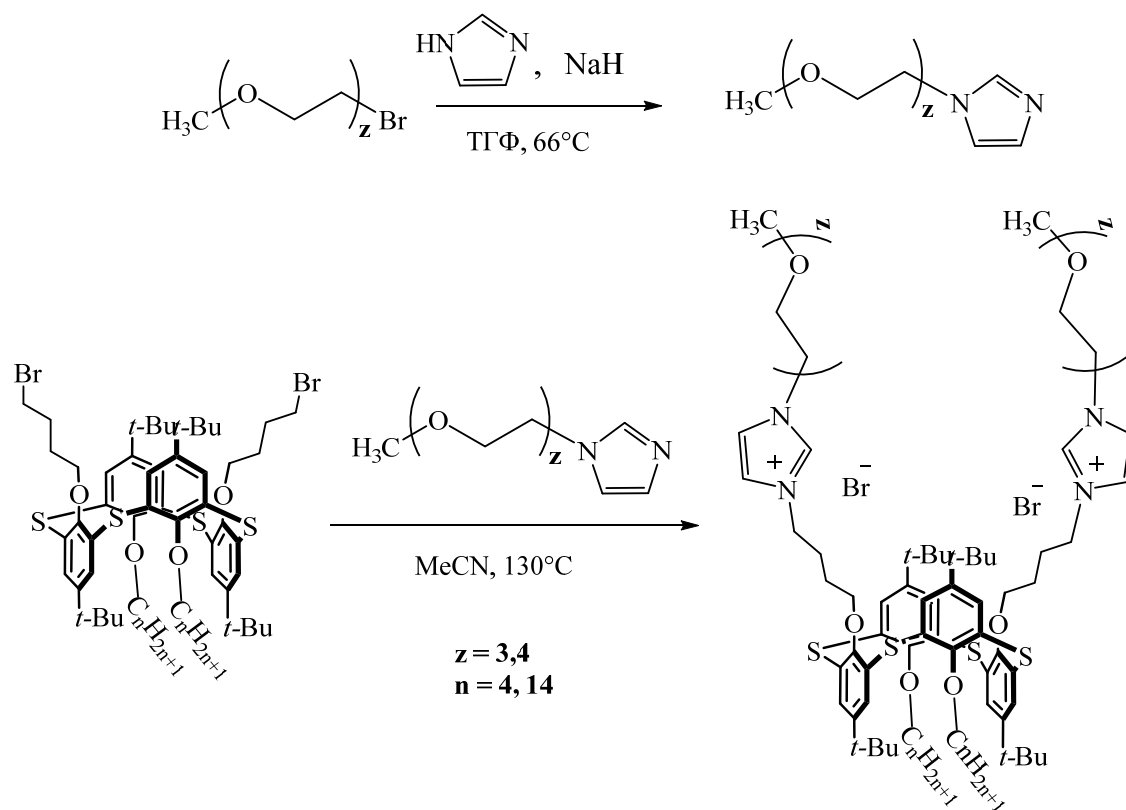


Рисунок 1. Синтетическая схема солей три- и тетраэтиленгликольимидазолия из диалкоксидибромалкокситиакаликс[4]арена

Влияние времени отжига на фазовый состав кестеритных пленок CZTS, полученных методом MPS

Ракитин В.В.¹, Феоктистова Л.С.², Новиков Г.Ф.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. Ломоносова, г. Москва

Одним из дешевых жидкофазных способов синтеза кестеритных пленок состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), позволяющих получать тонкие слои на больших площадях, является метод молекулярного прекурсорного раствора (molecular precursor solution (MPS)) [1]. Однако, на сегодняшний момент максимальное значение КПД солнечного элемента на основе поглощающего слоя кестерита, полученного жидкофазным способом, остается чуть больше 12%, что далеко от теоретически возможного 32% [2]. Вероятно, одной из причин является не до конца изученный механизм формирования конечной кестеритной пленки. Одним из факторов, влияющих на процесс формирования кестеритной структуры, может служить время отжига прекурсорной пленки Cu-Zn-Sn-S.

В настоящей работе изучено влияние времени отжига на фазовый состав кестеритных пленок CZTS, полученных методом MPS. Предполагалось, что различное время отжига прекурсорной пленки может повлиять на состав и некоторые свойства получаемого материала.

В основе синтеза пленок CZTS методом MPS лежит методика, описанная в работе [3]. Рабочий раствор включал в себя ацетат меди, хлориды олова и цинка и тиомочевину, растворенные в диметилсульфоксиде (ДМСО). Прекурсорный раствор наносился на подложки (стекло или ситалл) методом центрифугирования со скоростью вращения 1500 об/мин в течение 60 с. Затем полученные пленки отжигались в печи при 550 °С в течение различного времени: 1, 2, 3, 5 и 10 мин. Этот процесс повторялся до пяти раз с целью получения толщины образцов порядка $d = 2-3$ мкм, типичной для поглощающих слоев солнечных элементов.

Состав полученных пленок контролировался комбинацией методов РФА и спектроскопией КР. Анализ показал, что полученные пленки CZTS удовлетворяют по составу поглощающим слоям в тонкопленочных солнечных элементах.

Работа выполнена в рамках госзадания №0089-2019-0003.

Литература

1. V.V. Rakitin, P.E. Varushkin, Hao Xin, G.F. Novikov, EPJ Photovoltaics 10, 6 (2019).
2. V.V. Rakitin, G.F. Novikov, Russ. Chem. Rev.2, 99 (2017).
3. Xin Hao, John K. Katahara, Ian L. Braly, and Hugh W. Hillhouse // Phys. Chem. 23859-23866. (2015).

Калибровка гиперспектрометра, используемого в исследованиях процессов горения и взрыва

Виноградов А.Н.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.³, Родионов И.Д.¹, Родионов А.И.¹, Родионова И.П.¹

1. АО «НТЦ «Реагент», Москва
2. ИКИ РАН, Москва
3. ИПМех им. А.Ю.Ишлинского РАН, Москва

Изучению таких динамических процессов как горение и взрыв во многом способствует применение современных гиперспектральных сенсоров. Они позволяют регистрировать порядка сотни спектров в секунду, развертывая во времени протекание процессов, носящих сугубо нестационарный характер. Следует отметить, что спектр сигнала, приходящего на вход прибора, служит достаточной информацией исследуемого процесса. Важно отметить, что рассматриваемый в докладе гиперспектрометр является метрическим прибором и поэтому к вопросам его калибровки (спектральной, радиометрической, пространственной) должно быть уделено большое внимание.

Процесс калибровки включал в себя следующие операции: юстировка, заключающаяся в проверке того, что спектральные линии, соответствующие краям паспортного спектра прибора, полностью попадает на детекторную матрицу; спектральная калибровка включала в себя сравнение спектров, полученных гиперспектрометром по излучению эталонного источника, с его паспортными данными; пространственная калибровка и определение пространственного размытия точки; радиометрическая калибровка. реализация которой состояла в использовании интегрирующей сферы с перемещением источника излучения на разные расстояния от ее входного окна и пересчета входной яркости по закону квадратов расстояний. Кроме того, проводилось сравнение спектров излучений, рассеянных диффузным отражателем и измеренных гиперспектрометром и спектра калиброванной ксеноновой лампой

Образование е колебательно возбужденных молекул HF при ингибировании горения водорода и метана в кислороде и воздухе добавками дихлордифторметана

Рубцов Н.М.¹, Виноградов А.Н.², Калинин А.П.³, Родионов А.И.⁴, Родионов И.Д.⁴, Трошин К.Я.⁵, Цветков Г.И.¹, Черныш В.И.¹, Сеплярский Б.С.¹

1. ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка
2. АО «НТЦ №Реагент», Москва
3. ИПМех им. А.Ю.Ишлинского РАН, Москва
4. ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

С использованием гиперспектрометров видимого и ближнего инфракрасного диапазона в продуктах реакций окисления водорода и метана в присутствии

дифтордихлорметана впервые обнаружены колебательно-возбуждённые молекулы HF ($\nu=2, 3$). Показано, что применение оптоэлектронных устройств обеспечивает существенное повышение информативности получаемых результатов. Установлено, что молекулы HF ($\nu=3$) при горении метана образуются в момент достижения максимальной скорости химического превращения, т.е. реакции с участием молекул CF_2Cl_2 конкурируют непосредственно с процессом развития реакционных цепей. Экспериментально показано, что максимальные интенсивности полос HF ($\nu=3$) и HF ($\nu=2$) при горении метана в кислороде выше, чем при горении гремучей смеси в присутствии такого же количества хладона. Это означает, что реакция с CF_2Cl_2 , приводящая к образованию HF ($\nu=2,3$) при горении метана, должна включать активный центр горения метана. Кроме того, поскольку CF_2Cl_2 является эффективным ингибитором (его рабочая концентрация составляет $\sim 10\%$ от горючего), то этот активный центр должен участвовать в элементарном акте разветвления или продолжения реакционной цепи и содержать атом водорода, чтобы образовать молекулу HF.

Установлено, что концентрационный предел воспламенения заранее перемешанной водородо-воздушной смеси в присутствии CF_2Cl_2 при 1 атм превышает 10%, при этом предел воспламенения заранее перемешанной метано-воздушной смеси составляет 1% CF_2Cl_2 . Это означает, что активные центры горения водорода и метана, определяющие развитие горения, имеют разную химическую природу.

Характеристики фосфатидилхолиновых липосом с встроенным фотосенсибилизатором пиррофеофорбидом-а для фотодинамической терапии.

Сажина Н.Н., Климович М.А., Герасимов Н.Ю.
ИБХФ РАН, Москва

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является в настоящее время одним из самых перспективных методов лечения злокачественных опухолей. ФДТ отличается от традиционных методов лечения опухолей высокой избирательностью воздействия и отсутствием риска хирургического вмешательства. Поглощение энергии света фотосенсибилизатором (ФС) приводит к фотохимической реакции с образованием активных форм кислорода ($^1\text{O}_2$, O_2^-), действие которых на опухолевые клетки ведет к их гибели. Одним из перспективных ФС для ФДТ, является пирро-феофорбид-а (PPPa). Однако это соединение нерастворимо в водной среде, что затрудняет прохождение его по кровеносному руслу до опухоли. Для доставки нерастворимых в воде субстанций используются различные бионаноконтейнеры, в частности липосомы на основе природных лецитинов, которые хорошо растворимы в

биологических жидкостях, защищают ФС от разрушения и не токсичны для организма.

В настоящей работе изучены физико-химические характеристики липосом из фосфатидилхолина (ФХ) с включенным в них ФС порфиринового ряда РРРа. Измерены спектры поглощения липосом, размеры и Z-потенциал, вязкость мембран липосом. Исследовано также инициированное водорастворимым азо-инициатором окисление липосом.

Установлено, что спектры поглощения липосом с РРРа состоят из двух полос: Сорэ с максимумом на $\lambda=417$ нм и полосы в красной области спектра с максимумом на $\lambda=673$ нм, которая используется для ФДТ. Зависимости высоты пиков поглощения линейны от концентрации РРРа.

Инициированное окисление липосом показало дозозависимое от концентрации РРРа ингибирование окисления, т.е. проявление этим ФС антиокислительных свойств. Содержание РРРа в липосомах влияет также на их размер и Z-потенциал: чем больше нагружены липосомы ФС, тем меньше их средний диаметр. По-видимому, РРРа значительно структурирует бислои липосом, о чем также свидетельствуют данные по микровязкости поверхностного слоя липосом, которая заметно растет по сравнению с этим параметром для «чистых» липосом. Такая уплотненная структура уменьшает проникновение кислорода в липосому и замедляет окисление липидов в ней. Увеличение абсолютной величины отрицательного Z-потенциала способствует уменьшению агрегации липосом и увеличивает их стабильность.

Процессы переноса заряда в системах, содержащих инклюзивные комплексы кукурбит[7]урилы с кобальтоценом

Свиридова Л.Н.¹, Стенина Е.В.¹, Стенин В.Ф.²

1. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
2. Межведомственный центр аналитических исследований МЦАИ РАН

Методом циклической ВА (ЦВА) изучено редокс-поведение систем $СВ7 \subset Co(Cp)_2^{0/+}$ (кобальт-бисциклопентадиенил - $Co(Cp)_2(Coc)$). Стандартный потенциал системы $Co(Cp)_2^{0/+}$ (-1.155 В (х.с.э.)), то есть, редокс-процесс протекает при отрицательных зарядах электрода. Ранее нами установлено, что формирование слоев адсорбата и их структура в системах, содержащих супрамолекулярные катионные комплексы СВ7, зависят от потенциала электрода. В области отрицательных зарядов поверхности электрода адсорбционный слой в значительной степени формируется под воздействием электростатических сил и имеет бислойную структуру. Адсорбционные явления оказывают существенное влияние на протекание электродных процессов. Система $СВ7 \subset Co(Cp)_2^{0/+}$ представляет особый интерес, поскольку электроактивные частицы $Co(Cp)_2^{0/+}$ присутствуют в формирующемся на электроде адсорбционном слое, состав и структура которого зависят от заряда

поверхности электрода и от заряда инклюдированной во внутримолекулярную полость СВ7 электроактивной частицы. На основе полученных данных проведена оценка констант скорости редокс-процессов в системе $\text{SV7} \subset \text{Co}(\text{Cp})_2^{0/+}$ на модельном ртутном электроде (для которого имеются данные по адсорбционному поведению комплексов $\text{SV7} \subset \text{Co}(\text{Cp})_2^+$) и стеклоуглеродном электроде, условия адсорбции на котором могут (из-за наличия поверхностных функциональных групп) существенно отличаться от таковых для идеально поляризуемого, обладающего энергетически однородной поверхностью ртутного электрода.

Вариации многодоменного состояния в ферромагнитных микропроводах $\alpha\text{-Fe}/(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$

Сидоров В.^{1,2}, Коплак О.¹, Шапков И.³

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
3. Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

В качестве чувствительных сенсоров магнитного поля, датчиков температуры и др., могут применяться микропровода из сплавов переходных (ПМ) и редкоземельных металлов (РЗ) [1, 2]. При этом чтобы обеспечить точность датчиков, важно понимать механизмы их перемагничивания и образования магнитной доменной структуры. С одной стороны, приближение диаметра микропровода к толщине доменной стенки обеспечивает магнитную модуляцию, оптимизируя магнитостатическую энергию. С другой - форма и размер поверхностных магнитных доменов контролируются магнитной кристаллической и магнитоупругой анизотропиями. При этом положительная магнитострикция в микропроводах, приводит к радиальной намагниченности доменов оболочки, а отрицательная магнитострикция обеспечивает круговую намагниченность. В нашей работе мы представляем результаты исследования доменной структуры $(\text{PrDy})(\text{FeCo})\text{B}$ микропроводов, полученные методом магнитооптических индикаторных пленок (МОИП). Многодоменная магнитомодулированная структура поверхностных доменов была обнаружена в продольном внешнем магнитном поле (рис.1).

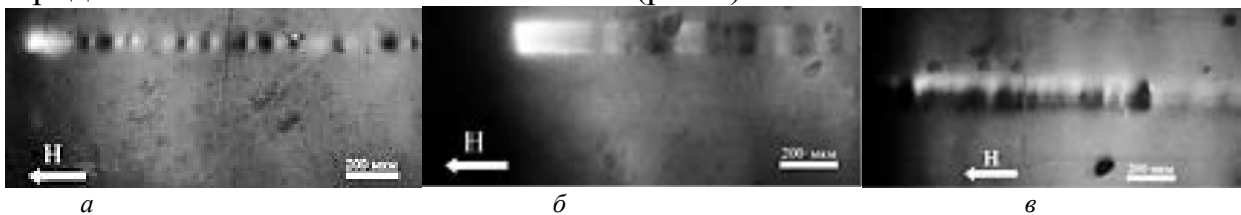


Рис. 1. МОИП - изображения доменной структуры микропроводов диаметром: а- 60 мкм, б- 105 мкм, в- 110 мкм в поле 140 Ое. Микропровод (в) после лазерного профилирования.

Определены размеры замыкающих доменов и визуализированы области перемангничивания в (PrDy)(FeCo)В микропроводах в зависимости от диаметра микропроводов, механического профилирования и их фазового состояния. Микропровода различных диаметров (20-120 мкм) демонстрируют сложную многодоменную структуру в магнитных полях 100 -350 Ое (рис. 1 а-б). Лазерное профилирование приводит к изменению поверхностной намагниченности и доменной структуры (рис.1 в).

Список литературы:

1. Morgunov R, Koplak O, Materials Letters 273, 127954 (2020).
2. Morgunov RB, Koplak OV, et al., JMMM 497, 166004 (2020).

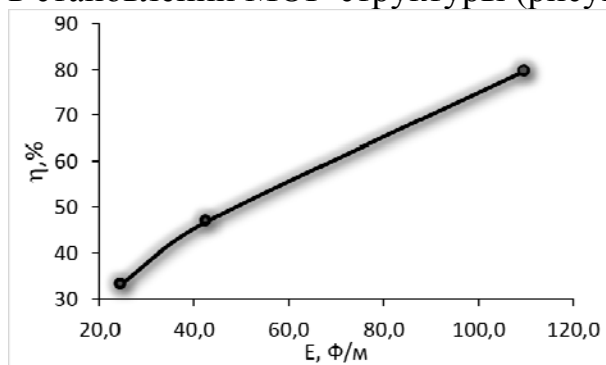
Влияние растворителя на каталитические характеристики MOF(Cu) с линкером 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты

Супина А.Д., Маркова Е.Б., Савченко А.С., Муштаков А.Г., Ковтун С.О., Чередниченко А.Г.

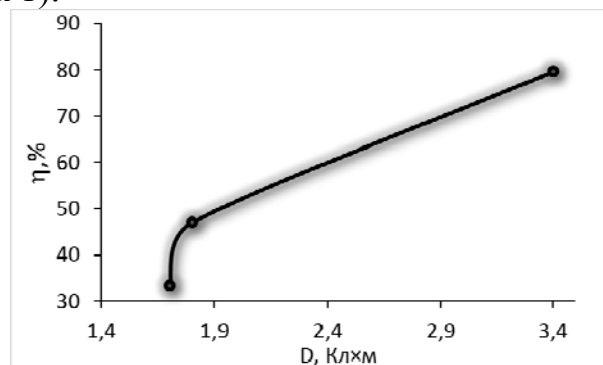
Российский университет дружбы народов, Москва.

Исследования по получению структур с металл-органическими каркасами с высокой удельной поверхностью и фазовой чистотой, а также определение условий формирования структуры с однотипной топологией, и изучение факторов, влияющих на воспроизводимость синтеза, имеет существенное значение для практического использования этих структур в качестве носителей адсорбентов и катализаторов.

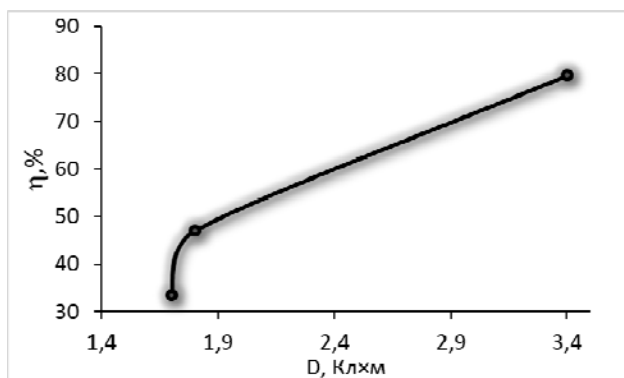
Изменение полярности растворителя оказывает существенную роль на количество получаемого металл-органического соединения. Строительные блоки–модули из ионов неорганических металлов и органической строительной единицы из полидентатного лиганда имеют высокое сродство к полярным мостиковым посредникам, которые выступают в роли помощников в становлении MOF-структуры (рисунок 1).



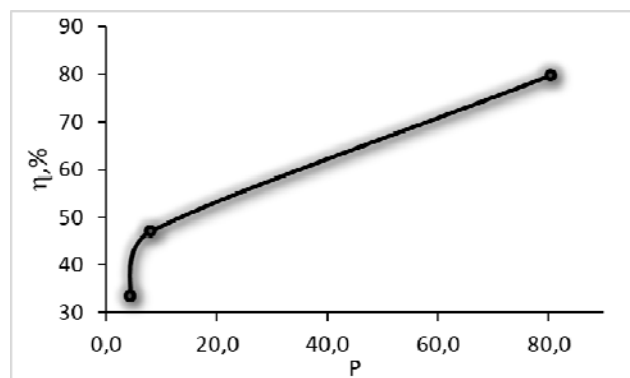
а



б



В



Г

Рисунок 1. Зависимость выхода MOF(Cu) от физических характеристик растворителя: а – диэлектрической проницаемости, б – дипольного момента, в – донорного числа, г – индекса полярности.

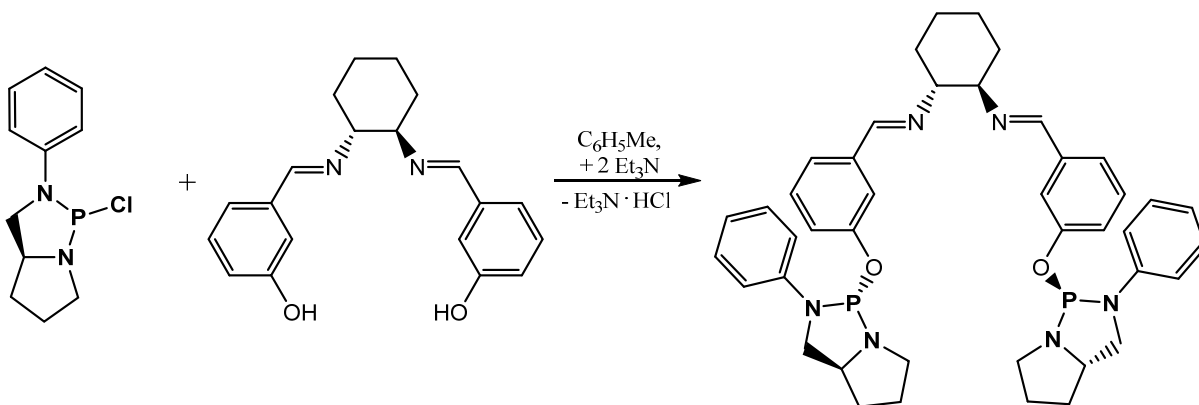
Образец MOF(Cu), полученный с использованием в качестве системы растворителей смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10:1), имеет наиболее развитую удельную поверхность ($319 \text{ м}^2/\text{г}$), демонстрирует микропористый характер с относительно малой долей внешней поверхности.

Новый бисдиамидофосфитный лиганд саленового типа в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

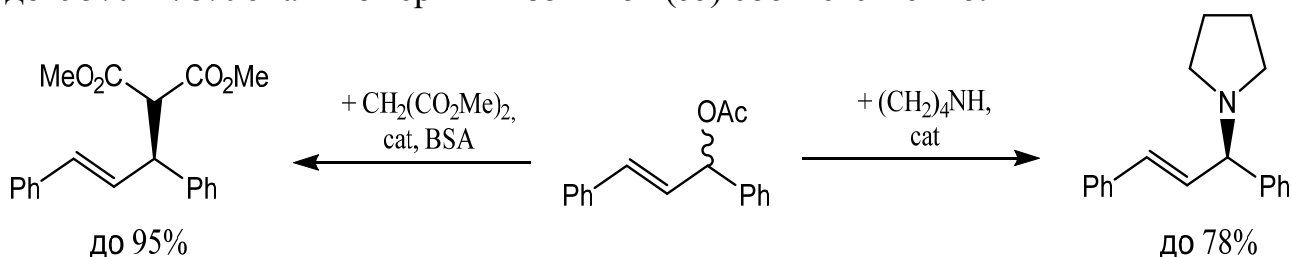
Трунина В.М., Максимова М.Г.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

P,P-бидентатные бисдиамидофосфитные лиганды являются немногочисленной и в тоже время крайне перспективной группой индукторов хиральности. Они успешно применяются в реакциях Pd-катализируемого аллильного замещения, процессах дерацемизации и десимметризации, в Rh-катализируемом гидрировании и гидрформилировании, а также в реакциях [3+2]-циклоприсоединения. Известна достаточно обширная библиотека саленовых лигандов, каталитические ансамбли на базе которых демонстрируют высокую результативность в различных асимметрических превращениях. Поэтому представляется перспективным получение бисдиамидофосфитных индукторов хиральности с родственным строением органического остова.

Прямым фосфорилированием гидроксилсодержащего бисимина синтезирован новый бисдиамидофосфитный лиганд, располагающий асимметрическими атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов. Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, поляриметрии и элементного анализа.



Новый лиганд протестирован в Pd-катализируемом аллильном алкилировании и амминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 95% и 78% энантиомерных избытков (*ee*) соответственно.



Поверхностно-активные вещества с реакционноспособным противоионом в процессах разложения ФОС

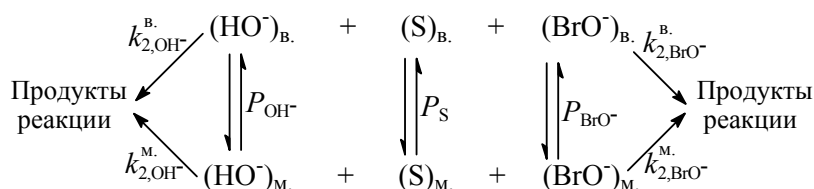
Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им.

Л.М.Литвиненко», г. Донецк

Целенаправленное развитие исследований твердофазных носителей брома, раскрывает возможности их применения в органических превращениях: бромирование, со-галогенирование, окисление, циклизация, раскрытие цикла, реакций замещения, гидролиза. Известны бромирующие и окислительные свойства четвертичных аммониевых трибромидов.

Перспективность изучения дибромброматов ПАВ: цетил-триметиламмония, этандиил-бис-диметилдодециламмония, этандиил-бис-диметилтетрадециламмония, бутандиил-бис-диметилтетрадециламмония в реакциях разложения 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и 4-толуолсульфоновой кислот состоит в том, что в водных растворах эти ПАВ диссоциируют с образованием трибромид-аниона Br_3^- , который в зависимости от кислотности среды образует бромид- и гипобромит-анионы, бромноватистую кислоту, и формируют мицеллярную псевдофазу. Полагая, что как в воде (в.), так и в мицеллярной псевдофазе (м.) разложение субстратов (S) происходит по двум параллельным маршрутам – щелочной гидролиз и взаимодействие с анионом BrO^- , общая схема процесса может быть представлена в виде:



Количественные закономерности реакций с учетом распределения субстрата, гипобромит- и гидроксид-ионов описаны в рамках псевдофазной распределительной модели. Максимальное увеличение скоростей реакций отмечено для дибромбромата цетилтриметиламмония (~ в 10^2 раз). Преимущество дикатионных ПАВ – anomalно низкие критические концентрации мицеллообразования ($\sim 10^{-5}$, моль/л), обеспечивающие разложение ФОС при концентрациях ПАВ ~ в 10 раз (и более) низких, чем для монокатионного детергента.

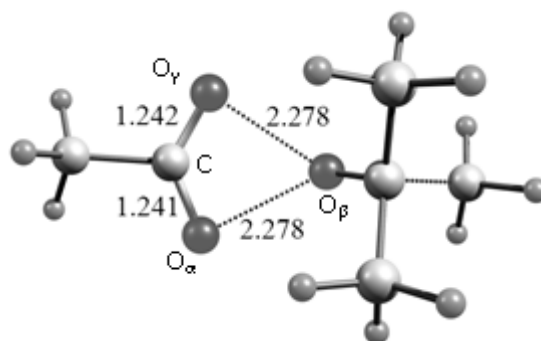
Квантово-химическое моделирование реакции гомолиза *трет*-бутилпероксиацетата

Туровский Н.А., Башкова М.В.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк

Трет-бутилпероксиэфиры карбоновых кислот эффективные радикальные инициаторы полимеризации виниловых мономеров в массе, растворе, суспензии, высокотемпературного отверждения полиэфирных смол, отверждения эластомеров и акриловых смол. Молекулярное моделирование реакции распада *трет*-бутилпероксиацетата проведено на уровне DFT теории квантовой химии с использованием B3LYP потенциала и базисных функций: 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ.

Сечение поверхности потенциальной энергии гомолиза *трет*-бутилпероксиацетата получено при изменении длины пероксидной связи от 1.3 Å до 2.45 Å с шагом 0.1 Å, а в области минимума и максимума энергии с шагом 0.05 Å. На пути



реакции гомолиза *трет*-бутилпероксиацетата локализовано циклическая структура переходного состояния (TS). В ИК-спектре

переходного состояния наблюдается только одна мнимая частота для молекулярного фрагмента $-O_{\alpha}\cdots O_{\beta}\cdots O_{\gamma}-$. В TS реакции проявляется эффект согласованного распада пероксидной связи с отщеплением CH_3 группы *трет* – бутильного фрагмента, что соответствует образованию ацетона, ацетилоксильного и метильного свободных радикалов. Варьирование различных базисных функций в сочетании с B3LYP потенциалом не сказывается на координатах TS реакции и величине энтальпии активации.

B3LYP/ базис	GS (r , Å)		TS (r , Å; ν , cm^{-1})			ΔH^{\ddagger} , кДж/моль
	$r_{-O_{\alpha}-O_{\beta}-}$	$r_{-O_{\beta}\cdots O_{\gamma}-}$	$r_{-O_{\alpha}\cdots O_{\beta}-}$	$r_{-O_{\beta}\cdots O_{\gamma}-}$	$\nu_{-O_{\alpha}\cdots O_{\beta}\cdots O_{\gamma}}$	
6-311G(d,p)	1.450	2.633	2.277	2.277	-377	179.8
6-311+G(d,p)	1.450	2.632	2.296	2.282	-363	177.7
6-311++G(d,p)	1.450	2.632	2.296	2.282	-363	177.7
cc-pVDZ	1.449	2.628	2.258	2.258	-396	184.8
cc-pVTZ	1.448	2.625	2.282	2.282	-384	186.0

Влияние структурно - размерного фактора на каталитические свойства мембран синтезированных с использованием технологического горения.

*Уваров В.И.¹, Алымов М.И.¹, Лорян В.Э.¹, Капустин Р.Д.¹, Кириллов А.О.¹,
Федотов А.С.², Цодиков М.В.²*

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

Работа посвящена исследованию влиянию структурно - размерного фактора на каталитические свойства мембран на основе карбида кремния синтезированных с использованием технологического горения и применения их для получения альфа-метилстирола путем дегидрирования кумола (изопропилбензола). В промышленности α -метилстирол получают дегидрированием кумола на палладий-никелевых катализаторах при температуре 600-650 °С. Потребность вальфа-метилстироле необходима для производства дивинил- α -метилстирольных каучуков и латексов. Общий объем производства синтетических эмульсионных каучуков только в России составляет более 315 тыс. т в год, в мире - более 4000 тыс. т в год. Кроме того, из изопропилбензола через гидроперекись осуществляется синтез фенола, ацетона, ацетофенона, также получают сульфоналы - высокоэффективные моющие средства. [1,2]. Перспективным способом повышения эффективности процессов дегидрирования и снижения стоимости является использование мембранных реакторов на основе пористых керамических каталитических конвертеров по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем гранулированных палладий-никелевых катализаторов. Синтезирована пористая, каталитически активная мембрана на основе крупнодисперсного порошка карбида кремния. В исходный порошок SiC вводились ультрадисперсные добавки окиси магния и карбида кремния, которые в процессе спекания при температурах в области от 1100 до 1450 °С образуют

жидкую фазу в виде клиноэнстатита – $MgSiO_3$, которая смачивает частицы SiC крупной фракции и образует пористый прочный каркас мембраны. Исследована зависимость размера пор керамического материала от давления прессования, что позволило получить высокопористую керамическую мембрану с порами наиболее оптимального размера для дегидрирования кумола (изопропилбензола) в α -метилстирол. Обнаружено, что на синтезированном карбидо кремниевом конвертере, модифицированном рений-вольфрамовыми активными компонентами с использованием алкоксо-метода, при температуре 600 °С достигается наибольшая селективность по альфа-метилстиролу (~60%).

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-08-00559\20

Литература

1. Органическая химия З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. М.: 1979
2. Amghizar, 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>

Изменение группового состава углеводородных ракетных топлив в процессе длительного хранения

Буряк А.К.¹, Манжелей Е.А.², Прокопенко О.А.², Соболева О.М.², Ульянов А.В.¹

1. ИФХЭ РАН, Москва

2. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ», Москва

Углеводородные топлива широко применяются в различных отраслях, в том числе как ракетные горючие для ракетно-космической техники. От момента производства топлива до момента заправки его в изделие может проходить достаточно большой промежуток времени, поэтому прогнозирование сроков сохраняемости топлива является важной практической задачей.

Существующие показатели качества ракетных топлив, а также методы их определения разрабатывались в середине прошлого века и носят усредненный, интегральный характер. Однако, все эти показатели непосредственно связаны с химическим составом топлива. Определение химического состава углеводородных топлив существенным образом затруднено сложностью их состава и отсутствием данных о влиянии содержания того или иного компонента (либо класса компонентов) на эксплуатационные свойства.

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ» и ИФХЭ РАН на протяжении длительного времени участвует в работах по опытному хранению топлив различных производителей с целью определения динамики изменения их эксплуатационных свойств топлив и сроков хранения. Для прогнозирования сроков сохраняемости топлив в ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ» создана установка для моделирования длительного хранения топлив и разработана методика прогнозирования допустимых сроков хранения топлив в

составе изделий ракетного вооружения в различных условиях. Методика заключается в расчёте значений критериев подобия для изделия ракетного вооружения и испытываемого топлива, определении значения показателей качества топлива наиболее склонных к изменению в ходе проведения испытаний с установлением зависимости их изменения от продолжительности испытаний, и определении допустимого срока хранения топлива. Однако эта методика не позволяет изучить процесс комплексного изменения состава и свойств топлива при моделировании длительного хранения. Подробное определение химического состава образца позволит выявить соединения наиболее склонные к химической трансформации с образованием веществ, негативно влияющих на ключевые показатели качества, в том числе кислотность и содержание фактических смол.

По литературным данным в состав практически всех существующих углеводородных топлив входят алканы нормального и изо-строения, циклоалканы (нафтены) и ароматические соединения. При этом до температуры 300°C отгоняется 98% образца. Эти данные позволяют использовать для анализа топлив газовую хроматографию. В данной работе использован метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХМС).

По результатам проведенных исследований можно утверждать, что:

- наименее устойчивыми и склонными к химическим трансформациям в ходе ускоренного старения являются полициклические соединения.

- содержание полициклических соединений в углеводородных ракетных топливах можно рассматривать в качестве маркера и на этом основании строить прогностические модели для установления сроков хранения топлив в различных условиях.

Квантово-химическое изучение необычного строения хелатных комплексов Pd(II), Ni(II) с азолигандами.

Утеньшев А.Н., Ткачев В.В., Боженко К.В., Гуцев Л.Г., Алдошин С.М.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Целью работы является выяснение причины необычного купольного строения хелатных комплексов бис-(2-гидрокси-3,5-ди-третбутил-N-фенилазобензолято)-Pd(II) и бис-(2-гидрокси-3,5-ди-третбутил-N-фенилазобензолято)-Ni (II) квантовохимическими методами и изучение их электронного строения. Все расчеты выполнены в рамках метода DFT в приближении TPSSh/6-311+G* по программе GAUSSIAN-09. Показано, что необычное строение исследованных комплексов непосредственно зависит от размера заместителя при атомах азота и определяется стерическими внутримолекулярными контактами. Таким образом, найдена возможность управления геометрией данных комплексов и тем самым влиять на электронное их строение. Работа выполнена по программе РАН № гос. регистрации № АААА-А18-118030290068-6.

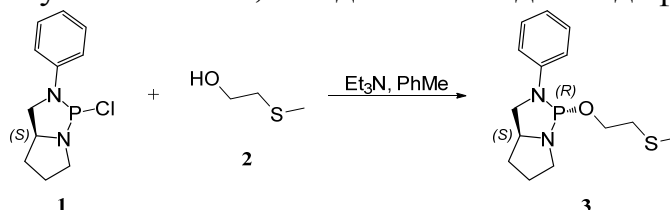
Первый *P,S*-бидентатный диамидофосфит в Pd-катализируемых асимметрических реакциях

Фирсин И.Д.¹, Зимарев В.С.²

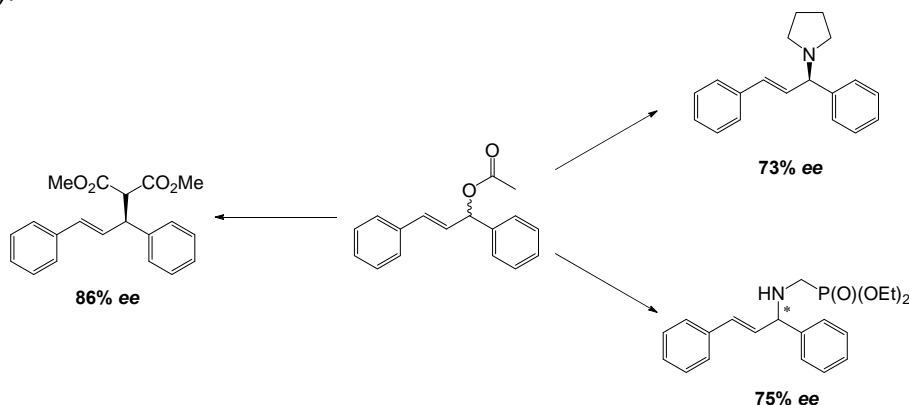
1. РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

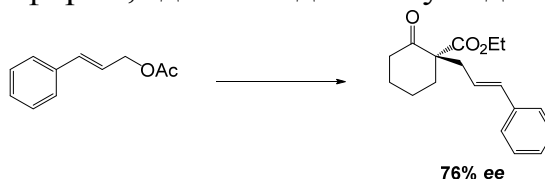
Взаимодействием 2-(метилтио)этан-1-ола (**2**) с фосфорилирующим реагентом (**1**) в среде толуола получен новый *P,S*-бидентатный диамидофосфит (**3**).



Этот лиганд был протестирован в реакциях аллильного алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 86% *ee*), аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 73% *ee*), а также аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диэтиламинометилфосфонатом (до 75% *ee*).



Он также был использован в реакции Pd-катализируемого алкилирования циннамил ацетата β-кетоефиром, где было достигнуто до 76% *ee* [1].



Литература

1. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Firsin I.D., Zimarev V.S., Gavrilov V.K., Maximychev A.V., Pererukhov A.M., Goulioukina N.S. *Mendeleev Commun.*, 2020, 30, 31–33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00197.

Структура молекул фуллеренов определяет их нестабильность: три примера гигантских фуллеренов C_n ($n \geq 100$)

Коваленко В.И.¹, Гирфанова Л.Е.², Хаматгалимов А.Р.¹

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань
2. ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань

Экспериментальные исследования крупных высших фуллеренов, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (ПИП), весьма осложнены их низким содержанием в фуллереновой саже. Ни один из них до сих пор не был выделен как собственно фуллерен; но некоторые были стабилизированы как производные. Так, два изомера фуллерена C_{100} $I(D_{5d})$ и $450(D_5)$ были выделены и изучены в виде экзоэдрального [1], и эндоэдрального производных [2], соответственно; изомер $1771(D_2)$ фуллерена C_{108} был исследован в виде экзоэдрального хлорпроизводного $C_{108}Cl_{12}$ [3,4]. При этом не были названы причины такого поведения ПИП-фуллеренов. Поэтому теоретические исследования структуры молекул фуллеренов необходимы для анализа экспериментальных результатов, оценки стабильности фуллеренов и прогнозирования новых структур. На основе разработанного нами подхода моделирования геометрической и электронной структуры молекул фуллеренов [5] впервые представлены данные о распределении связей на примере изомеров гигантских фуллеренов C_{100} и C_{108} и указаны причины нестабильности этих ПИП-фуллеренов. Выявлено, что молекулы обоих ПИП-изомеров C_{100} (короткие замкнутые нанотрубки) содержат на полюсах по две идентичных субструктуры конденсированных феналенил-радикалов. Они имеют открытую электронную оболочку, что определяет их нестабильность. Изомер $1771(D_2)$ фуллерена C_{108} имеет закрытую электронную оболочку, однако конденсированные короненовые субструктуры на экваторе молекулы вызывают избыточные локальные напряжения молекулы, предопределяя ее нестабильность. Показаны наиболее вероятные места присоединения аддендов в продуктах радикального присоединения и позиции эндоатомов металла, которые хорошо согласуются с результатами экспериментов [1-4].

При финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

1. Fritz M. A., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 14577-14580.
2. Beavers C.M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15338-15341.
3. Cai W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 10292-10296.
4. Wang S., Yang S., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 5741-5743.
5. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов. М.: Изд-во Российской академии наук, 2019. – 212 с.

Характерные особенности строения ДЭС механически обновляемого графитового электрода в пропиленарбонатных растворах

Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Исследование электрохимического поведения электродов из графита – сложная экспериментальная задача. Результаты таких исследований и их интерпретация во многом зависят от методики приготовления (синтеза) и условий предварительной подготовки электродов к измерениям. В этой связи принципиально важной задачей является создание условий, при которых удастся реализовать хорошо воспроизводимое от измерения к измерению начальное (стандартное) состояния поверхности электрода.

Перспективной в этом отношении является используемая в настоящей работе методика электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется срезом тонкого слоя материала (~10 мкм) непосредственно в растворе электролита без разрыва цепи поляризации. Механическое обновление поверхности – эффективный способ стандартизации процесса формирования исходной поверхности электрода, который позволяет получать воспроизводимые данные.

С помощью этого метода были получены данные, характеризующие поведение графитового электрода в растворах пропиленкарбоната (ПК). С использованием ЦВА и импедансного метода определена область потенциалов, в которой механически обновляемый графитовый электрод в контакте ПК растворами LiClO_4 может рассматриваться как идеально поляризуемый. Показано, что минимум емкости, наблюдаемый на кривых C vs. E , соответствует потенциалу нулевого заряда (PZC) графитового электрода. Важно отметить, что C vs. E кривые в области PZC, а также при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности, характеризуются более низкими значениями емкости по сравнению с подобными зависимостями на ртутном электроде и электродах из других s,p -металлов. Исходя из предположения, что эта особенность графитового электрода связана с его полупроводниковыми свойствами, разработана методика обработки экспериментальных результатов. Полученные результаты позволили количественно оценить следующие полупроводниковые характеристики графита: потенциал плоских зон и концентрацию носителей заряда в зоне проводимости. Сделан и обоснован вывод о весьма слабом хемосорбционном взаимодействии графитового электрода с молекулами ПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00616А.

Исследование процесса получения пара-дихлорбензола из бензола и хлорбензола

Шаповалова О.В., Дюбанов М.В., Шиянова К.М., Роцин А.В.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Создание современной авиационно-космической и другой специальной техники, а также изделий микроэлектроники невозможно без применения термостойких полимеров и материалов на их основе. Одним из наиболее важных термостойких полимеров специального назначения является полифениленсульфид (ПФС). Непосредственное получение ПФС осуществляется путем взаимодействия пара-дихлорбензола (п-ДХБ) с сульфидом натрия в среде растворителя. Таким образом, организация промышленного производства ПФС требует обеспечения его п-ДХБ. П-ДХБ в качестве самостоятельного продукта в России не выпускается.

В связи с этим возникла необходимость получения надежных исследовательских данных по параметрам процесса хлорирования бензола и хлорбензола с преимущественным получением п-ДХБ, а также в разработке научных основ процесса выделения п-ДХБ из реакционной смеси.

Основной способ получения ДХБ заключается в хлорировании хлорбензола (или бензола) газообразным хлором в присутствии катализатора [1] (уравнения 1 – 4):



В первую очередь образуется хлорбензол (уравнение 1). Когда степень превращения бензола достигает 20 %, хлорбензол начинает реагировать с газообразным хлором с образованием смеси орто-, мета- и пара- ДХБ, а также трихлорбензолов (уравнения 2 – 5). Скорость образования ДХБ изменяется в зависимости от концентрации хлорбензола в реакционном растворе. По мере ее увеличения растет и скорость реакций образования изомеров ДХБ. При образовании ДХБ преобладают пара- и орто-изомеры, соотношение которых может регулироваться различными технологическими приемами.

Важной практической задачей данного исследования является увеличение выхода целевых продуктов (п-ДХБ) и подавление побочных реакций глубокого хлорирования.

Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швец В.Ф. Селективное получение парадихлорбензола (часть 1). // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 3. – С. 9 – 16.

Исследование процесса получения 3,4-дихлорбутена жидкофазным хлорированием бутадиена-1,3

Шаповалова О.В., Дюбанов М.В., Шиянова К.М., Трегер Ю.А., Роцин А.В.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Хлоропреновые каучуки относятся к группе специальных синтетических каучуков, обладающих высокой масло-, бензо-, атмосферостойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред, негорючестью. В РФ хлоропреновый каучук не производится. Потребности РФ в хлоропреновых каучуках составляют около 3–4 тыс. тыс./год. Основной промышленный способ получения хлоропреновых каучуков – эмульсионная полимеризация хлоропрена. Хлоропрен, в свою очередь, получают из ацетиленов или бутадиена. Промышленный бутадиеновый метод включает стадию хлорирования бутадиена при 290–300 °С с выходом дихлорбутенов 85–95 %, соотношением 3,4-дихлорбутена-1 и 1,4-дихлорбутена-2 (30–40):(60–70).

Исследования проводились с целью определения условий, которые должны обеспечивать высокие селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 и суммарный выход дихлорбутенов.

Процесс производства 3,4-дихлорбутена-1 заключается в жидкофазном хлорировании бутадиена-1,3 в среде хлороформа. При этом протекают реакции аддитивного и заместительного хлорирования. Таким образом, продукты хлорирования представляют собой многокомпонентную смесь хлорсодержащих углеводородов C₄.

Селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 зависит от ряда факторов и возрастает:

- при понижении температуры процесса [1];
- при увеличении мольного избытка бутадиена по отношению к хлору [2];
- при снижении времени пребывания продуктов реакции в зоне контакта с хлором [3].

Конверсия хлора в реакторе предлагаемой конструкции была близкой к 100 %. Из-за взаимодействия хлора не только с бутадиеном, но и с первичными продуктами хлорирования (3,4-дихлорбутен-1 и 1,4-дихлорбутен-2), конверсия бутадиена при 20 % мольном избытке по отношению к хлору составляет около 77 %.

Было найдено, что применение большого избытка бутадиена не подавляет образование побочных тетрахлорбутанов, поэтому хлорирование бутадиена может быть проведено при избытке бутадиена не выше 20%.

Положительное влияние на селективность образования 3,4-дихлорбутена-1 оказывает применение катализаторов на основе четвертичных фосфониевых и аммониевых солей. Выход дихлорбутенов при этом составляет не менее 90 %, с преимущественным образованием 3,4-дихлорбутена-1.

Список литературы:

1. Карташов Л.М., Чернышева Т.В., Занавескин Л.Н., Трегер Ю.А. Разработка процесса жидкофазного хлорирования бутадиена – стадия получения хлоропрена // Химическая промышленность. – 1996. - №6. – С. 45–48.
2. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.Л. Химические и технологические аспекты промышленного синтеза хлоропрена. Перспективы создания ресурсосберегающих процессов // Химическая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 9–26.
3. Мхитарян С.А., Смирнов В.В., Шилина М.И. и др. Кинетика и механизм жидкофазного хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 и бутадиена-1,3 // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29. – №1. – С. 70–75.

Влияние структуры цеолита на активность Pd-катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования, в окислении CO и CH₄

Шилина М.И.¹, Ростовщикова Т.Н.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Гуревич С.А.³, Кожевин В.М.³, Явсин Д.А.³

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва
3. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Формирование покрытий с оптимальной поверхностной плотностью частиц с использованием метода лазерного электродиспергирования (ЛЭД) позволяет на порядки повышать активность наноразмерных катализаторов [1]. В работе проведено сравнение катализаторов ЛЭД, полученных осаждением наночастиц Pd на алюмосиликатные цеолиты ZSM-5 (с различным силикатным модулем Si/Al = 40, 27.5 и 15) и BEA (Si/Al = 19), использовали протонные формы цеолитов. Окисление CO и CH₄ проводили в проточном реакторе при температурах 50-500°C, используя смеси 1%CO, 1%O₂, 98 % He и 0,4%CH₄, 24%O₂, He. Активность катализаторов отражают приведенные ниже температуры в (°C) для 10 и 50% конверсии реагентов:

Носитель	ZSM-5						BEA	
	15		27.5		40		19	
Реагент	T ₁₀	T ₅₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₁₀	T ₅₀	T ₁₀	T ₅₀
CO	110	170	180	193	188	198	200	215
CH ₄	260	320	265	325	280	350	290	360

Обнаружено заметное влияние природы цеолита на активность катализаторов в окислении CO и метана. Видно, что катализаторы с 0.01% содержанием Pd на цеолите ZSM-5 с силикатным модулем 15 характеризуются наименьшими значениями T₁₀ и T₅₀ в обеих реакциях окисления и обеспечивают высокую конверсию CO уже при 190-200°C и метана при 350-380°C. Активность Pd/ZSM-5 уменьшается с увеличением силикатного модуля

цеолита. При этом активность Pd/BEA катализаторов оказалась существенно ниже, чем на цеолитах ZSM-5, включая носители даже с более высоким отношением Si/Al. Поскольку размер частиц Pd на всех цеолитах одинаков и составляет 2 нм, различия в каталитической способности связаны с разным электронным строением активных центров, обусловленных взаимодействием с носителем. По данным РФЭС на всех носителях присутствуют металлическое и окисленное состояние Pd, а также форма, обусловленная взаимодействием с носителем.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

[1] Golubina E. V., Rostovshchikova T. N., Lokteva E. S., et al. Pure and Appl. Chem. 90 (2018) 168

Влияние условий синтеза аммонийной соли фосфорновольфрамовой кислоты на ее свойства

Шмыглева Л.В., Леонова Л.С.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Активность гетерополикислот со структурой Кеггина (таких как 12-фосфорновольфрамвая кислота (ФВК) и ее солей) в катализе во многом определяется особенностями морфологии, в том числе, величиной удельной поверхности и пористости. Наибольший интерес представляют NH_4^+ , Cs^+ , Ag^+ и др. нерастворимые в воде соли ФВК из-за их способности образовывать упорядоченную микроструктуру, что ведет к значительному (на 2 порядка) увеличению удельной поверхности частиц соли относительно удельной поверхности исходной ФВК и ее водорастворимых солей (Li^+ , Na^+ и др.). Известно, что условия синтеза (температура, концентрация, pH и др.) влияют на свойства таких соединений.

Основной проблемой в случае аммонийной соли было получение именно ее кислой соли (в отличие от цезиевых солей, где стехиометрическое добавление щелочи приводит к образованию солей соответствующего состава). Не смотря на то, что в литературе приведены данные по изучению кислых аммонийных солей разного состава, мы получали в осадке только средние соли (осадок центрифугировали и промывали дистиллированной водой).

Однако приведенные в иностранной литературе методики синтеза аммонийных солей ФВК подразумевают не отмывку полученного осадка, а медленное упаривание раствора до сухого состояния с последующим отжигом полученного вещества при температуре от 200 до 400 °C (рис. 1). Поэтому целью работы было исследование влияния температуры отжига на физико-химические и протонпроводящие свойства $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

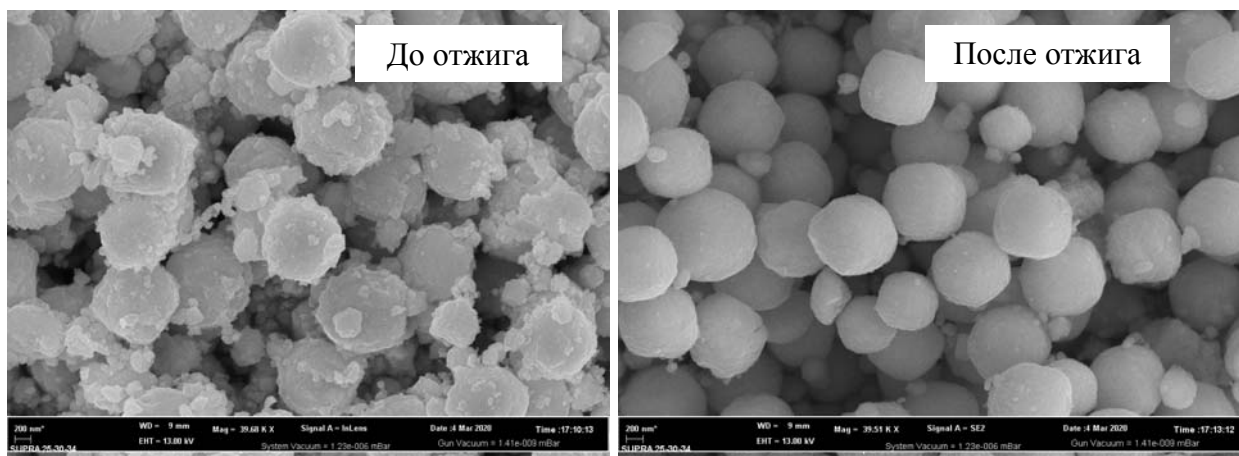


Рис. 1. Микрофотографии полученных образцов.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Электрофизические параметры плазмы с заряженным пылевым облаком

Шумова В.В.^{1,2}, Поляков Д.Н.¹, Василяк Л.М.¹

1. ОИВТ РАН, г. Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Аэрозольные образования, состоящие из микрочастиц в различном агрегатном состоянии, широко распространены в природных средах и образуются в ходе ряда технологических процессов. Известно образование в ионосфере слоев из заряженных аэрозольных частиц, поглощение и рассеяние электромагнитных волн в которых создает проблемы для локации поверхности земли [1]. Появление заряженных микрочастиц (пылевых частиц) в неравновесной плазме приводит к изменению ее свойств. Поскольку осуществить прямое исследование влияния заряженных микрочастиц на свойства верхних слоев атмосферы, либо плазмы токамаков, весьма сложно, в качестве модельной системы используется плазма газовых разрядов.

В данной работе исследуется влияние пылевых частиц на плазму тлеющего разряда в неоне с целью определения области существования пылевых облаков, наиболее сильно влияющих на изменение электрофизических параметров положительного столба. Неон выбран в качестве плазмообразующего газа, поскольку в неоновой плазме образуются наиболее плотные и пространственно-стабильные пылевые облака. Были исследованы облака, образованные в разряде при давлении $0,3 \div 0,9$ Торр и токе $0,1 \div 3,5$ мА монодисперсными частицами диаметром $2,55$ мкм. Моделирование плазмы с микрочастицами проведено на основе диффузионно-дрейфовой модели [2]. Моделирование с использованием экспериментально определенных параметров пылевых облаков показало, что наибольшее

влияние на разряд оказывают облака, в которых отношение заряда, сосредоточенного на пылевых частицах, к суммарному заряду электронов, в единице длины однородного положительного столба тлеющего разряда, принимает максимальные значения. Показано, что в пылевом облаке образуется избыточная концентрация ионов, которая может быть в несколько раз выше, чем в разряде без частиц при том же токе разряда. Получено, что при средней по объему разряда концентрации электронов, близкой к 10^8 см^{-3} , образуются пылевые структуры с наиболее высоким отрицательным зарядом на пылевой компоненте.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19–02–00454.

- [1] Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А., Лушников А.А., Эппельбаум Л.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
[2] Shumova V. V., Polyakov D. N., Vasilyak L. M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 035011.

Заряд микрочастиц и химический потенциал сферических пылевых облаков при криогенных температурах

Поляков Д.Н.¹, Шумова В.В.^{1,2}, Василяк Л.М.¹

1. ОИВТ РАН, г. Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Микрочастицы являются одним из компонентов аэрозольных слоев, присутствующих в ионосфере [1] и нижних слоях атмосферы. Заряжаясь под воздействием космической радиации в ионосфере и иными различными процессами в атмосфере, эти микрочастицы катализируют процессы образования структур из аэрозолей эффективнее, чем электронейтральные. Плазма газовых разрядов является удобной модельной системой для исследования процессов в плазме с участием заряженных микрочастиц. Так в лаборатории при конденсации пылевых частиц в газовом разряде при охлаждении [2], наблюдаются кластеры из заряженных микрочастиц, аналогичные кластерам, наблюдаемым в атмосферных облаках и туманах [3]. А, в плазме тлеющего разряда низкого давления в неоне возможно исследование процессов самоорганизации облаков из частиц и кластеров микронного размера с зарядом 10^3 – 10^4 е [2], что близко к размеру и заряду аэрозольных частиц в ионосфере [1]. В данной работе исследуется связь заряда и аналога химического потенциала компонентов, образующих сферические пылевые облака в криогенной плазме тлеющего разряда низкого давления в неоне, с параметрами плазмы по давлению и температуре близкими к условиям, наблюдаемым в ионосфере. Рассчитаны параметры плазмы, при самоорганизации сферических пылевых облаков, состоящих из отдельных

микрочастиц, простых и сложных кластеров. Обнаружено, что увеличение доли простых кластеров в смеси со сложными кластерами приводит к увеличению заряда пылевых частиц. Обнаружено, что увеличение концентрации пылевой компоненты ограничивает её зарядку и нагрев. Обнаружено, что максимум величины удельного прироста температуры пылевой сферы (избыточной удельной свободной энергии), который связан с образованием сферического пылевого облака, находится вблизи линии фазового перехода первого рода и сопровождается плавлением сложных кластеров и переходу к однофазному гомогенному составу в пылевом облаке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19–02–00454.

- [1] Голубков Г.В., Манжелий М.И., Берлин А.А., Лушников А.А., Эппельбаум Л.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
- [2] Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2019. V. 28. P. 065017.
- [3] Шавлов А.В., Соколов И.В., Романюк С.Н., Джуманджи В.А. // Криосфера Земли. 2014. Т. 18. № 1. С. 39.

Влияние модификации Al_2O_3 оксидами металлов Па группы на активность в конверсии этанола в целевой (бутанол-1) и побочный (эфиры) продукты

*Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Чистяков А.В.², Чистякова П.А.²,
Цодиков М.В.²*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

В настоящей работе изучено влияние модификации носителя Al_2O_3 оксидами металлов Па группы на активность в конверсии этанола в бутанол-1, а также в эфиры – основной побочный продукт. Методом пропитки были получены системы $MO-Al_2O_3$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$). Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ЭДА, ААС и ТПД- NH_3 . Активность композитов измерена в стандартных условиях ($275\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, 25 мл C_2H_5OH (сверхкритика), 2 г кат.).

Носитель Al_2O_3 модифицированный MgO показывает самую высокую активность в целевом процессе (Рис.1.). А Al_2O_3 и MgO/Al_2O_3 , в отличие от остальных систем, проявляют высокую активность в образовании эфиров. Полученные данные коррелируют с кислотностью систем. По данным ТПД- NH_3 Al_2O_3 и MgO/Al_2O_3 показывают бóльшую кислотность, чем остальные системы. Исходя из механизмов реакций образования бутанола-1 и эфиров в

данных условиях, именно сила кислотных центров влияет на активность катализаторов.

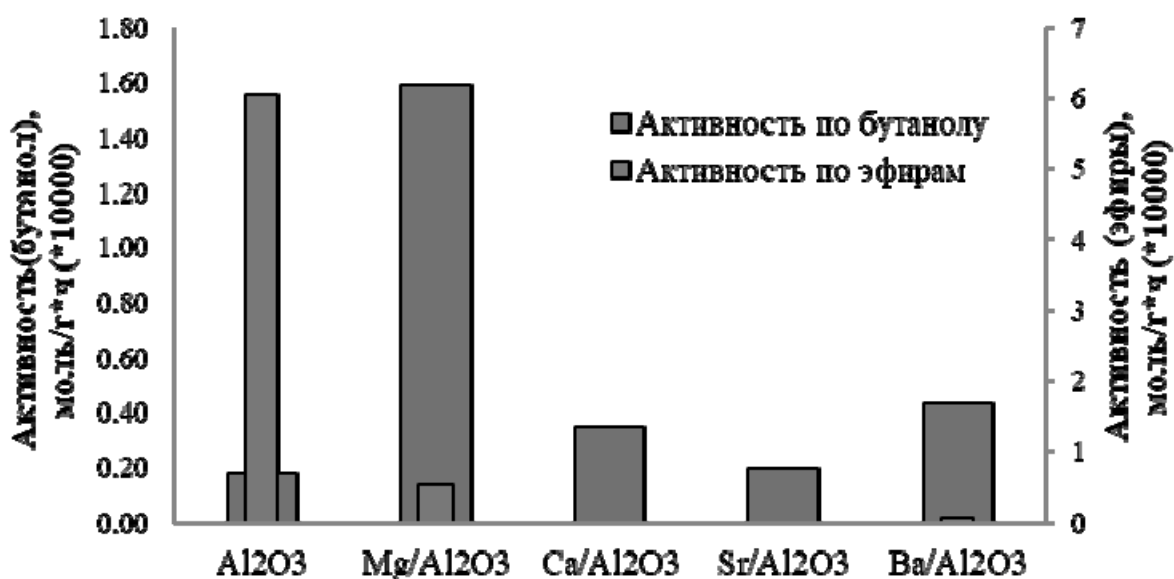


Рис. 1. Активность систем MO-Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) в конверсии этанола в бутанол-1 и эфиры.

Для систем Al₂O₃ модифицированных CaO, SrO и BaO наблюдаются следовые количества побочного продукта, поэтому для дальнейшего нанесения активной металлической фазы они являются оптимальными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-33-90011).