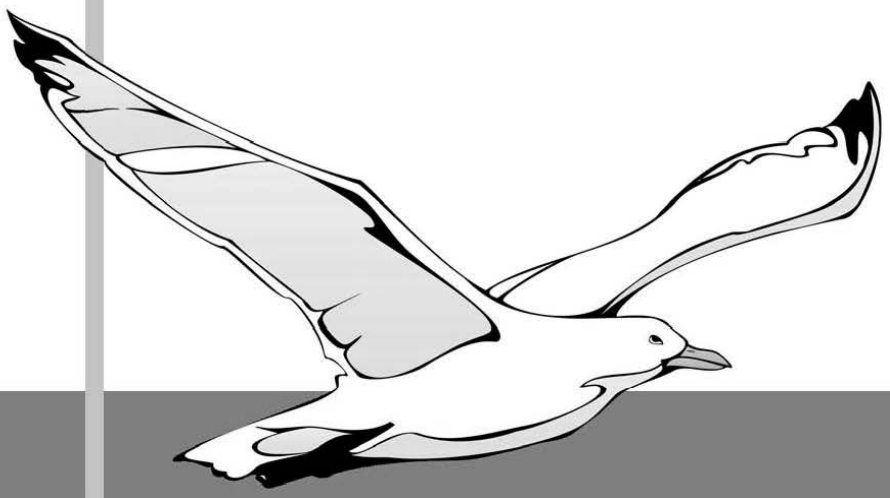
ТУАПСЕ 2022

Современная химическая физика

XXXIV Симпозиум



сборник тезисов

16 - 25 сентября 2022 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

ISBN 978-5-6045095-6-2

Современная химическая физика
XXXIV Симпозиум

Сборник тезисов

ISBN 978-5-6045095-6-2

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXIV СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

Вот уже в тридцать четвертый раз мы собираемся на Симпозиуме для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Под эгидой Симпозиума из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по нанотехнологиям и профессионалов из смежных областей. Отрадно, что на научных мероприятиях становится все больше молодежи. Студенты, аспиранты и молодые ученые из разных городов России и ближнего зарубежья приезжают на Симпозиум с устными и стендовыми докладами. Приятно осознавать, что у Симпозиума есть и постоянные участники, без которых не обходится ни одно мероприятие. Они вносят большой вклад в развитие научных дискуссий, и, мы надеемся, продолжат эту добрую традицию и в будущем.

Как и в предыдущем году, сборнику трудов Симпозиума присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

Спасибо всем, кто принял участие в XXXIV 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 д.ф.-м.н. Гришин М.В.

Сопредседатель оргкомитета проф. Шуб Б.Р.

Председатель программного комитета проф. Трахтенберг Л.И.

Зам. председателя программного комитета чл.-корр. Озерин А.Н.

Члены программного комитета

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

Члены организационного комитета

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

Рабочая группа

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

Конкурсная комиссия

проф. Игнатов С.К.
проф. Корчак В.Н.
проф. Флид В.Р.
проф Цодиков М.В.
проф. Шуб Б.Р.

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

16 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Заезд участников. Регистрация.

17 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Флид Виталий Рафаилович** "Гетерогенное гидрирование карбоциклических соединений норборненового ряда: особенности кинетики и механизма"

11.10 **Чумакова Наталья Анатольевна** "Свойства жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство оксида графита, по данным спектроскопии ЭПР"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика, нанобиология

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

15.00 **Иванов Сергей Петрович** "Спектрально-люминесцентный метод определения констант диссоциации производных урацила в водных растворах"

15.15 **Горбунова Иоанна Алексеевна** "Исследование анизотропной безызлучательной релаксации в возбужденном состоянии NADH методом поляризационной спектроскопии "накачка-зондирование" в растворах различной вязкости и полярности"

15.30 **Волков Денис Андреевич** "Исследование конформации кофермента NADH методом классической молекулярной динамики"

15.45 **Таюпов Мансаф Масхутович** "Диссоциативный распад молекул пентахлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола при взаимодействии с электронами низких энергий"

16.00 Перерыв

16.10 **Яковлев Алексей Николаевич** "Динамика концентраций основных нейромедиаторов и кривая BOLD ответа на короткий зрительный стимул, измеренные при помощи протонной МРС"

16.25 **Генералова Анастасия Андреевна** "Структурные изменения конденсированной ДНК в клетках Escherichia coli под воздействием 4-гексилрезоцина"

16.40 **Игнатов Максим Александрович** "Исследование образования критических повреждений ДНК в клетках глиобластомы человека"

16.55 **Осипов Андрей Андреянович** "Особенности репарации радиационно-индуцированных двунитевых разрывов ДНК в нейральных стволовых клетках"

---

18 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, нанобиология

Ведущий: к.ф.-м.н. Гатин А.К.

9.00 **Рошаль Сергей Бернардович** "Физическая вирусология: симметрия и электростатика"

9.40 **Коневцова Ольга Викторовна** "Многооболочечные вирусы: структура и физико-химические особенности инфицирования"

9.55 **Рошаль Дарья Сергеевна** "Изменение формы вирусных капсидов при их созревании и при изменении pH окружающего раствора"

10.10 **Авдошин Александр Александрович** "Термодинамические и кинетические свойства координации олигомеров хитозана с инсулином. Молекулярно-динамическое исследование"

10.25 Перерыв

10.30 **Кузнецов Денис Михайлович** "Липосомы, модифицированные ПАВ, для трансдермальной доставки гидрофильных и гидрофобных субстратов"

10.45 **Кузнецова Дарья Александровна** "Самоорганизующиеся системы на основе имидазолиевых ПАВ с метоксифенильным фрагментом: синтез, агрегация, антимикробная и цитотоксическая активность"

11.00 **Васильева Лейсан Альбертовна** "Трансдермальная доставка оксимов как новый подход в терапии отравления фосфорорганическими соединениями"

11.15 **Кушназарова Рушана Абдурашитовна** "Карбаматные ПАВ как добавки, улучшающие стабильность и мембранотропные свойства систем доставки лекарственных веществ"

11.30 **Зайцева Елена Сергеевна** "Моделирование равновесной формы малой капли на открытой поверхности"

11.45 **Киров Михаил Вениаминович** "Механизмы безбарьерной реорганизации водных наноструктур"

12.00 **Гришин Максим Вячеславович** "Влияние ориентации молекул CO на восстановление окисленных наночастиц никеля"

12.15 **Харламов Владимир Федорович** "Структура и свойства веществ с отрицательной диэлектрической проницаемостью"

12.30 **Дворецкая Елизавета Витальевна** "Композитная платформа на основе моно-ионного комплекса Er^{3+} и магнитных микрочастиц PrDyFeCoB"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, нанобиология

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

14.30 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Влияние взаимодействия наночастиц на структурные, проводящие и сенсорные свойства смешанных оксидов"

15.10 **Тверьянович Юрий Станиславович** "Кристаллические и стеклообразные неорганические полупроводники с повышенной пластичностью"

15.25 **Лебедев Николай Геннадьевич** "Модель взаимодействия электронов проводимости и намагниченности в деформированном кручением ферромагнетике"

15.40 **Кашин Сергей Николаевич** "Контроль величины магнитокалорического эффекта в многослойных структурах"

15.55 **Лебедева Ольга Сергеевна** "Сравнительный анализ эластопроводимости нанолент семейства графена"

16.10 **Бахметьев Максим Владимирович** "Сдвиг резонансных частот рассеяния спиновых волн в обменно-смещенной гетероструктуре NiFe/Cu/IrMn"

16.25 **Зайцева Елена Сергеевна** "Разделяющая поверхность на границе раздела кубических фаз ограниченной формы"

16.40 **Бахметьев Максим Владимирович** "Корреляция между ширинами линий FMR и BLS в обменно-смещенных тонких пленках NiFe/Cu/IrMn с переменной толщиной Cu"

16.55 Перерыв

17.00 **Самсонов Владимир Михайлович** "Прогнозирование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd и тернарных наночастицах Pt-Pd-Ni с использованием атомистического и термодинамического моделирования"

17.15 **Гатин Андрей Константинович** "Локальная неоднородность адсорбционных свойств наночастиц золота, никеля и платины"

17.30 **Самсонов Владимир Михайлович** "Моделирование процесса избирательной коррозии в наносплавах на основе платины как способа синтеза биметаллических наночастиц"

17.45 **Дьячкова Татьяна Петровна** "Композиты на основе синергетически взаимодействующих углеродных наноструктур"

18.00 **Гензе Илья Юрьевич** "Влияние физико-химических процессов, индуцированных отжигом, на параметры контакта металл/InAlAs"

18.15 **Трофимов Ренат Рамильевич** "Предельно короткие импульсы в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками в условиях пьезоэффекта"

18.30 **Титков Александр Игоревич** "Материалы и технологии цифровой 2D- и 3D-печати компонентов электроники и электрохимических устройств"

---

19 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

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

1. **Аль Алвани Аммар Жабер** "Эффекты смешиваемости молекул порфирина и жидких кристаллов в монослое Ленгмюра на границе раздела воздух-вода"
2. **Васильева Лейсан Альбертовна** "Эффективность модифицированных липосом в доставке митохондриальных ядов"
3. **Гавриков Максим Владимирович** "Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт для получения проводящих пленок на основе углеродных материалов"
4. **Гавриков Максим Владимирович** "Влияние температуры субфазы на формирование монослоев Ленгмюра производного порфирина push-pull типа"
5. **Гак Владимир Юрьевич** "Фотоинициированный транспорт носителей заряда в слоях коллоидных квантовых точек PbS: влияние лигандных оболочек"
6. **Глуховской Евгений Геннадьевич** "О методических основах исследования монослоев Ленгмюра: применение 3D методик для описания квази-2D объектов"
7. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Метод сканирующей магнитометрии для определения характеристик слабомагнитных и магнитно-мягких материалов"
8. **Бахметьев Максим Владимирович** "Электронный транспорт в ферримагнитных структурах $Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}/Ir/Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}$"
9. **Дьячкова Татьяна Петровна** "Управление параметрами углеродных наноматериалов на стадии получения катализатора"
10. **Ерыженков Александр Владимирович** "Модельное описание электронной структуры графена с индуцированными обменным и спин-орбитальным взаимодействиями"
11. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Структурные изменения пленок нанокомпозитов поли-п-ксилилен - сульфид кадмия с ростом концентрации наполнителя"
12. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние содержания наполнителя на ИК-спектры пленок поли-п-ксилилен - сульфид кадмия разной толщины "
13. **Ивичева Светлана Николаевна** "Сравнительное исследование сиалонов, полученных из разных прекурсоров методом ИК спектроскопии"

14. **Ивичева Светлана Николаевна** "Эволюция фазовых превращений алюмосиликатных ксерогелей в атмосфере азота по данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии"
15. **Кушназарова Рушана Абдурашитовна** "Биосовместимые микроэмульсии и эмульгели в качестве наноконтейнеров для абиетиновой кислоты"
16. **Мальтанова Анна Михайловна** "Электровосстановление кислорода на слоях нанотрубок TiO2, модифицированных наночастицами золота и серебра"
17. **Озерин Сергей Александрович** "Синтез и свойства наночастиц никеля, полученных электрическим взрывом проволоки"
18. **Петрушенко Игорь Константинович** "Моделирование адсорбции водорода в щелевидных порах с помощью современных методов квантовой химии"
19. **Прокофьев Сергей Ильич** "Временная динамика продольного теплового движения в ансамблях нановключений жидкого свинца на закрепленных дислокациях в алюминии"
20. **Ракша Елена Владимировна** "Морфология углеродных наночастиц, генерируемых на основе терморасширяющихся соинтеркалатов нитрата графита"
21. **Садков Анатолий Петрович** "Влияние водорода на окисление метана пероксидом водорода in situ в присутствии тиолатных кластеров золота в мягких условиях"
22. **Титков Александр Игоревич** "Формирование с использованием прямой струйной 3Д-печати и исследование микроструктуры анодных материаловдля твёрдооксидных топливныхэлементов на основе композиций NiO/CGOи NiO/YSZ"
23. **Уракова Елизавета Алексеевна** "Наночастицы на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона и метилфеофорбида как перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии"
24. **Цибульникова Анна Владимировна** "Спектральное смещение плазмонного максимума на LIPSS титана в присутствии нанометровой пленки ПВС"
25. **Чибриков Антон Сергеевич** "Эластопроводимость примесных германеновых нанолент"
26. **Антонов Денис Олегович** "Кислотно-основные свойства гидратированной поверхности модифицированного гамма Al2O3"
27. **Мельгунова Елена Александровна** "Прямой способ вычисления коэффициентов уравнения Дубинина-Астахова для описания адсорбции в области средних заполнений"
28. **Иванова Анна Николаевна** "Термодинамический метод расчета растворимости продуктов коррозии в теплоносителе для АЭС типа ВВЭР"
29. **Ракитин Владимир Валерьевич** "Влияние условий отжига на состав, морфологию и оптические свойства тонких пленок Cu2NiSnS4"
30. **Ракитин Владимир Валерьевич** "Исследование времен жизни фотогенерированных носителей тока в поликристаллических порошках Cu2SrSnS4 и Cu1.9SrSnS4"

31. **Свиридова Лиана Николаевна** "Адсорбционное поведение кукурбит[n]урилов (CB6 и CB7) в присутствии катиона стронция"
32. **Чоба Мария Алексеевна** "Анализ электрохимического поведения механически обновляемого графитового электрода в пропиленкарбонатных растворах"
33. **Андреев Сергей Михайлович** "Суперкатионные пептидные дендримеры - эффективные внутриклеточные транспортеры "
34. **Нагайникова Анастасия Алексеевна** "Применение функционализированых магнитных наночастиц $CoFe_2O_4$ для тераностики"
35. **Астанина Полина Николаевна** "Исследование структуры липидной мембраны с магнитными наночастицами $CoFe_2O_4$"
36. **Балашов Евгений Михайлович** "Деструкция плазматических мембран гетерополикислотами (клеточные линии ФЭЧ и А549) "
37. **Дубенская Нина Андреевна** "Кинетика оксидативного гемолиза эритроцитов под действием пероксидного инициатора"
38. **Калинин Александр Петрович** "Определение коэффициента экстинкции атмосферы по данным гиперспектрального сенсора УФ-А диапазона"
39. **Летута Сергей Николаевич** "Кинетика наведенного поглощения молекул при двухквантовом ступенчатом возбуждении высоких триплетных состояний"
40. **Маркова Ангелина Вячеславовна** "Диссоциативный захват электронов в приложении к колебательной спектроскопической теории туннелирования электронов в одорантах"
41. **Федоров Алексей Александрович** "Об адекватности использования квазиравновесного подхода при моделировании полимеразной цепной реакции"
42. **Проскуряков Иван Игоревич** "Фотофизика триплетных состояний бактериохлорофилла в реакционных центрах мутанта L177 Rb. sphaeroides"
43. **Зюбин Андрей Юрьевич** "Классификация массивов спектров комбинационного рассеяния света тромбоцитов статистическими методами"
44. **Айбуш Арсений Валерьевич** "Стационарная и время-разрешенная BCARS спектроскопия хлорофиллов"
45. **Демишкевич Елизавета Александровна** "Влияние плазмонных эффектов наночастиц родия на фотопроцессы ароматических аминокислот"
46. **Ананьева Оксана Альбертовна** "Синтез нанокомпозиционного материала на основе оксида графена, модифицированного лигносульфонатом, для процессов жидкофазной адсорбции"
47. **Бураков Александр Евгеньевич** "Гибридный нанокомпозит "гидротермальный углерод/кремнезем" - эффективный универсальный адсорбент для очистки водных сред "
48. **Буракова Ирина Владимировна** "Синтез и сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам европия материала на основе мезопористого углерода"
49. **Долматов Валерий Юрьевич** "Порошковый состав, содержащий детонационные наноалмазы (ДНА) - эффективная добавка в электролит износостойкого хромирования"

50. **Евщик Елизавета Юрьевна** "Исследование влияния состава электролита на электрохимические свойства высоковольтовых материалов положительных электродов литий-ионных аккумуляторов"
51. **Евщик Елизавета Юрьевна** "Влияние типа связующего на электрохимические свойства кремниевого отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора"
52. **Кузнецова Татьяна Сергеевна** "Гибридный наноструктурированный углеродный сорбент неорганических загрязнителей (на примере ионов тяжелых металлов)"
53. **Куницына Екатерина Игоревна** "Функционализация одноионного магнита Er3+ с помощью ферромагнитных микрочастиц"
54. **Меметова Анастасия Евгеньевна** "Адсорбция метиленового синего на наноструктурном углеродном материале"
55. **Меметова Анастасия Евгеньевна** "Адсорбция метана на наноструктурном углеродном материале"
56. **Мкртчян Элина Сааковна** "Адсорбция свинца из водных растворов перфорированным оксидом графена"
57. **Нескоромная Елена Анатольевна** "Нанокомпозиционный сорбционный материал оксид графена/лигнин/альгинат натрия для удаления ионов тяжёлых металлов из водных сред"
58. **Серомлянова Ксения Андреевна** "Новые подходы к синтезу многофункциональных пористых металлоорганических материалов на основе ионов никеля"
59. **Уваров Валерий Иванович** "Формирование ультрафильтрационных высокотемпературных, коррозионностойких, механически прочных керамических мембран с использованием метода СВС"
60. **Назаров Дмитрий Игоревич** "Строение и свойства монодепротонированного транс-HIndigo– аниона. Влияние депротонирования и восстановления на транс-H2Indigo"
61. **Фараонов Максим Алексеевич** "Координационные комплексы фталоцианина олова и его аналогов с соединениями переходных металлов"
62. **Осипов Никита Георгиевич** "Синтез и исследование анионных соединений замещенных тетрапиразинопорфиразинов"
63. **Романенко Никита Романович** "Высокоспиновые трехъядерных комплексы на основе металлофталоцианинов и их аналогов"

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

16.00 **Тереза Анатолий Михайлович** "Численное моделирование сжигания газообразных продуктов пиролиза полиэтилена, полипропилена и автомобильных шин"

16.15 **Кислов Владимир Михайлович** "Получение горючего газа с низким содержанием смол при сверхадиабатической газификации древесины"

16.30 **Михалкин Виктор Николаевич** "Экспериментальное исследование диффузионного горения жидкости"

16.45 **Акулич Александр Николаевич** "Горение рисовой шелухи в циклонной печи"

17.00 Перерыв

17.10 **Долматов Валерий Юрьевич** "Прогнозная оценка влияния выхода детонационных наноалмазов в зависимости от их элементного состава"

17.25 **Кислов Владимир Михайлович** "Поглощение серосодержащих соединений путем добавки мрамора при фильтрационном горении модельных систем, содержащих сульфиды или сульфаты металлов**"**

17.40 **Иванцов Артем Николаевич** "Параметры ударных волн и фрагментов оболочки при исследовании разрыва сосуда высокого давления с помощью конической ударной трубы"

17.55 **Ахлюстин Илья Александрович** "Распространение низкоскоростной детонации в ВВ на основе ТАТБ и октогена"

18.10 **Медведев Сергей Павлович** "Переход горения в детонацию в трубе с многоступенчатым фокусирующим элементом"

---

20 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

9.00 **Игнатов Станислав Константинович** "Необычные электронные свойства субнаноразмерных кластеров магния"

9.40 **Мирзаева Ирина Валерьевна** "Моделирование строения и транспортных свойств моноатомных нанопроволок с учетом релятивистских эффектов"

9.55 Перерыв

10.05 **Орел Владимир Борисович** "Квантовохимическое исследование каскадных реакций ацетилена"

10.20 **Лаврик Николай Львович** "Оценка вкладов электростатической и ковалентной составляющих в образование комплексов с водородной связью азолов с протоно акцепторными молекулами методами ИК спектроскопии и квантовой химии"

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

16.00 **Немухин Александр Владимирович** "Достижения и проблемы метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) при моделировании химических реакций в белках"

16.15 **Савинцева Лиана Артуровна** "Компьютерный дизайн органических и биологических полупроводников для создания нейросетевого материала"

16.30 **Сызганцева Ольга Алексеевна** "Моделирование времен жизни носителей заряда в металлорганических координационных полимерах: теоретические аспекты и эффективные вычислительные подходы"

16.50 Перерыв

17.00 **Егиазарян Карен Тигранович** "К вопросу о точности методов DFT в расчетах активационных характеристик каталитического аллилирования норборнадиена"

17.15 **Абсалямов Дамир Зайнуллович** "Квантовохимическое исследование взаимопревращений ацетилена с галоген-замещенными анилинами в суперосновной среде KOH/DMSO"

17.30 **Туровцев Владимир Владимирович** "Применимость популярных функционалов при расчётах свойств веществ"

---

21 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

Перспективные функциональные наноматериалы

Ведущий: член-корр. Алымов М.И.

9.00 **Новиков Юрий Николаевич** "Ближний порядок и перенос заряда в плёнках оксинитрида кремния"

9.15 **Шикин Александр Михайлович** "Новые синтетические слоистые топологические материалы серии $Mn_x(Sn,Pb,Ge)_{1-x}Bi_{2-y}(Sb_y)Te_{4-z}(Se_z)$"

9.30 **Суслова Евгения Викторовна** "Получение поверхностно-модифицированного SiO2 - матрицы-носителя контрастных агентов для энергочувствительной компьютерной томографии"

9.45 **Рыбкин Артем Геннадиевич** "Подрешеточный ферримагнетизм в квазисвободном графене"

10.00 **Рыбкина Анна Алексеевна** "Интеркаляция буферного слоя графена на SiC(0001) атомами Co и Au для реализации магнитно-спин-орбитального графена"

10.15 **Бабкин Александр Викторович** "Композиционные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами железа, для сорбции тяжёлых металлов и радионуклидов из растворов сложного состава"

10.30 Перерыв

10.40 **Пигальский Константин Сергеевич** "Критический ток, магнитные и структурные характеристики ВТСП YBaCuO, слабо допированного железом"

10.55 **Саид-Галиев Эрнест Ефимович** "Сверхкритический диоксид углерода как среда в модификации полимеров, синтезе супрамолекулярных структур и создании новых эффективных материалов на их основе"

11.10 **Юхин Юрий Михайлович** "Получение наноразмерных порошков оксидов висмута"

11.25 **Каюмов Руслан Рифатович** "Полимерные натрий-ионные мембраны Нафион для пост-литиевых источников тока"

11.40 **Демина Варвара Анатольевна** "Биоразлагаемые композиты на основе полилактида и крахмала"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, кинетика и динамика химических реакций

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

15.00 **Терещенко Олег Евгеньевич** "Уникальные физико-химические и электронные свойства поверхностей топологических изоляторов V2VI3"

15.20 **Гренев Иван Васильевич** "Новый адсорбционный метод для исследования размещения гетероатомов в структуре цеолитоподобных материалов"

15.35 **Дохликова Надежда Владимировна** "Дескриптор химической активности на примере адсорбции водорода на поверхности золотых наноструктур"

15.50 **Тарасов Артем Вячеславович** "Новые методики использования фотоэмиссии для анализа валентности и магнетизма поверхностных атомов 4f материалов на примере систем EuIr2Si2 и TbRh2Si2"

16.05 Перерыв

16.15 **Гренев Иван Васильевич** "Скрининг металл-органических координационных полимеров для разделения смесей гелия и азота"

16.30 **Вяткина Мария Александровна** "Изменение адгезионной прочности соединений "эпоксидный олигомер - волокно" при отверждении ангидридом"

16.45 **Веселова Варвара Олеговна** "Механическая прочность тканей с антибактериальным покрытием в тропическом климате"

17.00 **Морозов Игорь Иллиодорович** "Кинетические процессы с участием галогенсодежащих соединений в окружающей среде"

17.15 **Степанов Илья Георгиевич** "Распределение концентраций положительных и отрицательных ионов в тропосфере"

17.30 **Дьяков Юрий Алексеевич** "Динамика возбужденных состояний интермедиатов криге CH3CHOO"

17.45 **Чайкина Юлия Александровна** "Парная корреляционная функция и уравнения состояния диоксида углерода в непосредственной близости от критической точки"

18.00 **Горячев Николай Сергеевич** "Компонентный анализ кинетики химической реакции по спектрам поглощения"

18.15 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Полихроматическая кинетика термических превращений высокоэнергетических полиазотистых соединений в вакууме"

---

22 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

Элементарные процессы, фотохимия и радиационная химия

Ведущий: д.х.н. Чумакова Н.А.

9.00 **Пшеничнюк Станислав Анатольевич** "Захват медленных электронов молекулами биологически активных соединений"

9.40 **Лебедев-Степанов Петр Владимирович** "Параметрическое уширение вибронного спектра молекулы в связи с нулевыми колебаниями и тепловыми флуктуациями положений ядер"

9.55 **Асфандиаров Наиль Лутфурахманович** "Роуминг атомов в анионах, образующихся при диссоциативном захвате электронов галогенированными ароматическими молекулами"

10.10 **Агеева Александра Андреевна** "Роль оптической конфигурации в элементарных превращениях биологически важных молекул. Исследование методами спиновой химии и оптической спектроскопии"

10.25 Перерыв

10.35 **Будыка Михаил Федорович** "Фотофизика и фотохимия молекулярных эксимеров"

10.50 **Лукин Леонид Викторович** "Диссоциация экситонов на границе между сопряженным полимером и акцептором электрона"

11.05 **Лукзен Никита Николаевич** "Магнитные и спиновые эффекты в состояниях с переносом заряда в триадах "донор электрона - жесткий молекулярный мостик - акцептор электрона"

11.20 **Поляков Николай Эдуардович** "Стереоселективность фотоиндуцированных реакций переноса электрона в липидных мембранах - моделирование взаимодействия лекарство-рецептор"

11.35 **Богомолов Александр Сергеевич** "Происходит ли деление синглетного экситона в димерах тетрацена?"

11.50 **Бабенко Семен Владимирович** "Влияние ионов металлов на фотохимическую активность биологически активных хинонов-хелаторов"

Вечерняя сессия

Высокомолекулярные соединения

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

15.00 **Солдатова Анастасия Евгеньевна** "Влияние химической структуры диангидрида на физико-химические свойства полиимидов на основе несимметричного 3,4-оксидианилина"

15.15 **Александров Артём Сергеевич** "Исследование самодиффузии полиэтиленгликоля PEG 4к+PEG 40к в растворе и расплаве"

15.30 **Поцелеев Владислав Владимирович** "Синтез комплексных соединений золота и нанокомпозитных материалов на основе полилактида"

15.45 **Мельникова Дарья Леонидовна** "Особенности трансляционной подвижности белков с внутренней неупорядоченной структурой в водных растворах на примере α- и к-казеинов"

16.00 **Хавпачев Мухамед Аликович** "Особенности деструкции биоразлагаемых полиэфиров в присутствии высокодисперсных частиц неорганической природы"

16.15 **Рощин Дмитрий Евгеньевич** "Моделирование радикальной полимеризации в микрокапле мономера при обтекании раствором инициатора"

16.30 Перерыв

16.40 **Кириллов Владислав Евгеньевич** "Полимерные нанокомпозиты на основе наночастиц палладия"

16.55 **Копнов Александр Юрьевич** "Создание гибридных органо-неорганических нанокомпозиционных полимерных материалов пониженной горючести на основе полиэтилена высокой плотности и наночастиц гидроксида алюминия"

17.10 **Копнова Татьяна Юрьевна** "Изучение кинетики высвобождения бриллиантого зеленого из нанокомпозитных материалов на основе полилактида"

17.25 **Петров Валерий Алексеевич** "Гибридные композиты полидифениламин-2-карбоновой кислоты и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила"

17.40 **Петрова Туяра Валерьевна** "Влияние температуры и типа отвердителя на структуру и свойства эпоксиполисульфоновых систем, модифицированных фурфурилглицидиловым эфиром"

17.55 **Разуваева Екатерина Владимировна** "Стереокомплексообразование амфифильных блок-сополимеров лактида и оксида этилена как перспективная стратегия повышения стабильности мицеллярных носителей для адресной доставки лекарств"

---

23 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (квантовая химия, горение и взрыв, элементарные процессы, химическая радиоспектроскопия, гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, фотохимия и радиационная химия, высокомолекулярные соединения.)

1**. Бакулин Александр Викторович** "Влияние комбинации примесей на абсорбционные свойства кислорода в сплавах α_2-Ti_3Al и γ-TiAl"
2**. Бакулин Александр Викторович** "Электронная структура, механические и тепловые свойства силицида титана Ti5Si3"
3. **Боженко Константин Викторович** "DFT расчеты кластеров Fe2O2 и Fe2O4 и продуктов их взаимодействия с молекулами H2, O2 и CO"
4. **Бреславская Наталья Николаевна** "Изотопные и спиновые эффекты, вызванные сжатием парамагнитных молекул"
5. **Бреславская Наталья Николаевна** "Квантово-химическое исследование метил-фенил и метил-трет-бутил комплексов гидроксаматов меди (II) и ванадия (IV)"
6. **Дохликова Надежда Владимировна** "DFT-моделирования окисления и восстановления наноструктур благородных и переходных металлов"
7. **Ересько Александр Борисович** "Внутримолекулярная динамика 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина"
8. **Ковзик Валерия Михайловна** "Электронная структура вакансий кислорода в оксиде гафния, легированном Al, Y и La"
9. **Кузнецова Анна Александровна** "Отнесение полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп в экспериментальном ИК спектре цефоперазона на основе квантовохимического расчета"
10. **Перевалов Тимофей Викторович** "Атомная и электронная структура кристаллических фаз легированного лантаном Hf0.5Zr0.5O2"
11. **Савостина Людмила Ивановна** "Изучение фотоизомеризации 1,2-ди(4-пиридил)этилена методами ЯМР и УФ спектроскопии и квантово-химического моделирования"
12. **Стешин Илья Сергеевич** "Использование машинного обучения для прогнозирования структуры и энергии субнаноразмерных кластеров магния"

13. **Утенышев Андрей Николаевич** "Компьютерное моделирование обменного взаимодействия Mo с 3d- и 4d-металлами в комплексах с дитиооксамидом"
14. **Широкова Екатерина Алексеевна** "Малые нейтральные кластеры воды: влияние ориентационной изомерии на их термодинамические функции и газофазные концентрации"
15. **Галиуллин Игорь Гаптильбариевич** "Влияние технологии синтеза триаминотринитробензола на физико-химические и газодинамические характеристики взрывчатых композиций на его основе"
16. **Зюзин Игорь Николаевич** "Энергетические возможности гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых конденсированных гетероциклов в качестве компонентов смесевых топлив (СТ)"
17. **Калинин Александр Петрович** "Особенности использования оптоэлектронных методов для дистанционного исследования процессов горения и взрыва"
18. **Коптелов Александр Александрович** "Температурная зависимость времени задержки теплового взрыва энергетического композиционного материала, содержащего нитроэфиры"
19. **Полианчик Евгений Викторович** "Реактор Swiss roll для окислительной конверсии газов"
20. **Полианчик Евгений Викторович** "Повышение эффективности окислительно-паровой конверсии углеводородов в синтез-газ"
21. **Дубина Юрий Макарович** "Динамика диссипативной двухуровневой квантовой системы (ДКС_2) в квазимонохроматическом импульсном лазерном поле"
22. **Карелин Александр Иосафович** "Параметры сильной водородной связи в кристаллах (ДМСО)2H+ClO4-"
23. **Сафронов Алексей Михайлович** "Диссоциативные распады отрицательных ионов хлорсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий"
24. **Борисенко Дмитрий Николаевич** "Фотохимические реакции с участием халькогенидов Ga, Ge и Nb"
25. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии"
26. **Озерский Алексей Валериевич** "Парциальное газофазное окисление этана и метан-этановых смесей в метанол и формальдегид"
27. **Старостин Алексей Данилович** "Окислительный крекинг пропан-этиленовых смесей"
28. **Сультимова Наталья Борисовна** "Исследование фотохимии и фотофизики набуметона и напроксена в структурно-организованных водных средах"

29. **Ульянов Алексей Владимирович** "Изменение группового состава углеводородных ракетных топлив в процессе экспериментов, моделирующих их длительное хранение"
30. **Будыка Михаил Федорович** "Новый фотохром на основе бис-стирилбензохинолиновой диады, функционирующий по механизму обратимой реакции [2+2] фотоциклоприсоединения"
31. **Будыка Михаил Федорович** "Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бифотохромной пиренилхинолилэтиленовой диады"
32. **Ершов Кирилл Сергеевич** "Генерация синглетного кислорода фотовозбуждением УФ-А, В, С столкновительных комплексов изопрен-кислород C5H8-O2 в газовой фазе"
33. **Иванов Николай Аркадьевич** "Оценка эффективности генерации синглетного кислорода при световом возбуждении раствора метиленового синего"
34. **Иванов Николай Аркадьевич** "Новые протонпроводящие материалы на основе трековой полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной винильной фосфорсодержащей ионной жидкостью"
35. **Ли Виталий Моесеевич** "Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе пиренилхинолилэтилена"
36. **Ли Виталий Моесеевич** "Фотонный переключатель на основе бифотохромной диады, содержащей фрагменты пиренилхинолилэтилена"
37. **Сизов Лев Ростиславович** "Диады фуллерен[60]-(цианиновый краситель) с поглощением в ближней ИК области спектра как агенты для фототераностики"
38. **Сипливый Николай Борисович** "Связь стоксового сдвига с параметром ассиметрии в возбужденных октупольных молекулах"
39. **Багдатов Руслан Айдынович** "Конверсия этанола в алкановые и ареновые фракции"
40. **Баташев Сергей Александрович** "Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и CO"
41. **Волкова Нина Николаевна** "Фотокаталитическая активность наночастиц TiO2 и SiO2 в реакциях термического разложения поликарбонатных нанокомпозитов"
42. **Гаврилов Владислав Константинович** "Новые P,S-бидентатные 1,3,2-диазафосфолидиновые лиганды в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещениях"
43. **Флид Виталий Рафаилович** "Каталитическое аллилирование производных норборнена и норборнадиена. Механизм процесса и методы управления направлением β-гидридного переноса в реакции"
44. **Жеглов Сергей Викторович** "Палладиевые каталитические системы на основе нового хирального P,S-бидентатного лиганда"
45. **Курочкин Артём Вячеславович** "Генезис структуры молибденсодержащих катализаторов в процессах крекинга пропана"
46. **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Селективное окисление CO на Pt- и Pt-Co/ZSM-5, полученных на основе ацетатных комплексов платины"

47. **Шилина Марина Ильинична** "Влияние добавки марганца на каталитическую активность систем Co/ZSM-5 в полном и селективном окислении CO"
48. **Рудь Екатерина Сергеевна** "Синтез и применение нового гидрофосфорана как протолиганда в Pd-катализируемом аллильном замещении"
49. **Трунина Валерия Михайловна** "Новый диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемых асимметрических превращениях"
50. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Новый лиганд на основе TADDOL в Pd-катализируемых асимметрических превращениях"
51. **Чучелкин Илья Валерьевич** "Каталитические системы на основе 1,3,2-диазафосфолидинов с периферийными тиоэфирными фрагментами"
52. **Чистякова Полина Александровна** "Превращение обводненных растворов этанола в присутствии цеолитсодержащего Pd-Zn/MFI/Al2O3 катализатора"
53. **Шамсиев Равшан Сабитович** "Теоретическое моделирование влияния формы кластеров Pd55 на механизм каталитической деоксигенации пропановой кислоты"
54. **Вассерман Любовь Александровна** "Термодинамические и структурные характеристики крахмалов, экстрагированных из почти-изогенных и замещенных линий пшениц"
55. **Иванов Дмитрий Сергеевич** "Структурно-динамические свойства асфальто-смолистых агрегатов по данным 1H ЯМР релаксометрии и спектроскопии"
56. **Копнов Александр Юрьевич** "Новые нанокомпозиционные материалы типа "соль в пористой матрице" на основе мезоструктурированных полимерных матриц и хлорида кальция: синтез и свойства"
57. **Курбанбаева Арзигул Эркиновна** "Исследование комплексообразующих свойств линейных сополимеров"
58. **Маклакова Ирина Александровна** "Термоокисление СВМПЭ в композитах СВМПЭ/бор в зависимости от степени наполнения"
59. **Старчак Елена Евгеньевна** "Полимер-полимерные композиции на основе СВМПЭ, синтезированные в одностадийной полимеризации этилена в присутствии бинарной каталитической системы"
60. **Саид-Галиев Эрнест Ефимович** "Терполимеризация пропиленоксида, диоксида углерода и триметиленкарбоната в сверхкритическом диоксиде углерода"
61. **Загоскин Юрий Дмитриевич** "Высокопористые материалы на основе сополимеров полилактида и поликапролактона для малоинвазивной хирургии"
62. **Кузнецов Никита Михайлович** "Влияние природы наполнителя на свойства электроактивных эластомерных материалов на основе полидиметилсилоксана"
63. **Кузнецов Никита Михайлович** "Электрореологические жидкости, наполненные частицами полисахаридов: состав, структура, свойства"

64. **Кочервинский Валентин Николаевич** "О возможной причине асимметричного переключения спонтанной поляризации фторсодержащих сегнетоэлектрических полимерах, используемых в элементах памяти"

Вечерняя сессия

гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

15.00 **Цодиков Марк Вениаминович** "Особенности превращения высокостабильных субстратов нефтяного и растительного происхождения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением"

15.40 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Превращение оксигенатов в энергоносители и продукты нефтехимии в присутствии наноразмерных катализаторов"

16.20 **Федотов Алексей Станиславович** "Гибридный каталитический мембранный реактор на основе пористых керамических конвертеров для процессов получения водорода и ценных мономеров из органического сырья различного происхождения"

16.35 **Грачев Данил Юрьевич** "Дегидрирование кумола в а-метилстирол на пористых керамических каталитических Re-W- и Fe-Cr-содержащих конвертерах"

16.50 Перерыв

17.00 **Мельгунов Максим Сергеевич** "Использование машинного обучения в задачах исследования текстуры адсорбентов и катализаторов"

17.15 **Барабанов Артем Александрович** "Влияние стереорегулирующих доноров на число и реакционную способность активных центров с различной стереоспецифичностью при полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах"

17.30 **Исупова Любовь Александровна** "Окислительная конденсация метана в присутствии перовскитоподобных титанатов стронция "

17.45 **Дмитрачков Алексей Михайлович** "Введение азота в состав поверхности оксида алюминия для повышения термической стабильности нанесенных наночастиц металлов"

18.00 **Шилов Владислав Александрович** "Композитный катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ"

18.15 **Константинов Григорий Игоревич** "Пиролиз устойчивых субстратов в синтез-газ и углеводороды, под воздействием микроволнового излучения в присутствии наноразмерных кобальтсодержащих систем"

24 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Флид В.Р.

9.00 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Пути повышения эффективности наноструктурированных катализаторов (на примерах окисления CO и CH4)"

9.40 **Таран Оксана Павловна** "Бифункциональные катализаторы для получения ценных химических продуктов из растительных полимеров"

9.55 **Васютин Павел Романович** "Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием обработки предшественников в водных флюидах"

10.10 Перерыв

10.20 **Столяров Игорь Павлович** "Новый подход к синтезу ацетата платины(2+), ранее недоступного прекурсора для гомогенного и гетерогенного катализа"

10.35 **Голодухина Светлана Владимировна** "Сложные оксиды LnFe0.5Sb1.5O6 в реакции окисления CO"

10.50 **Покочуева Екатерина Васильевна** "Карбиды родия и молибдена в реакциях гидрирования параводородом"

11.05 **Кононенко Елизавета Сергеевна** "Развитие методов МРТ визуализации реакторов гетерогенного каталитического гидрирования в газе с использованием параводорода"

11.20 **Свиязов Сергей Владимирович** "Изучение особенностей реакций гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом"

Вечерняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

15.00 **Шмидт Александр Федорович** "Операндо кинетические исследования в установлении механизмов реакций кросс-сочетания с арилхлоридами"

15.20 **Гаврилов Константин Николаевич** "Доступные и модульные амидофосфито- и диамидофосфито-тиоэфирные хиральные лиганды в координации и металлокатализе"

15.40 **Кузнецов Борис Николаевич** "Гетерогенно-каталитические процессы конверсии древесной биомассы в ценные химические продукты"

15.55 **Севостьянова Надежда Тенгизовна** "Алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений: достижения последних десятилетий"

16.10 **Герман Дмитрий Юрьевич** "Сополимеризация бетулина с бутиллактаном: Влияние природы катализатора"

16.25 **Григорьева Анна Романовна** "Ag- и Au-катализаторы жидкофазного окисления бетулина: Различия и сходства в каталитических и физико-химических свойствах"

17.30 **Закрытие Симпозиума**

---

25 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

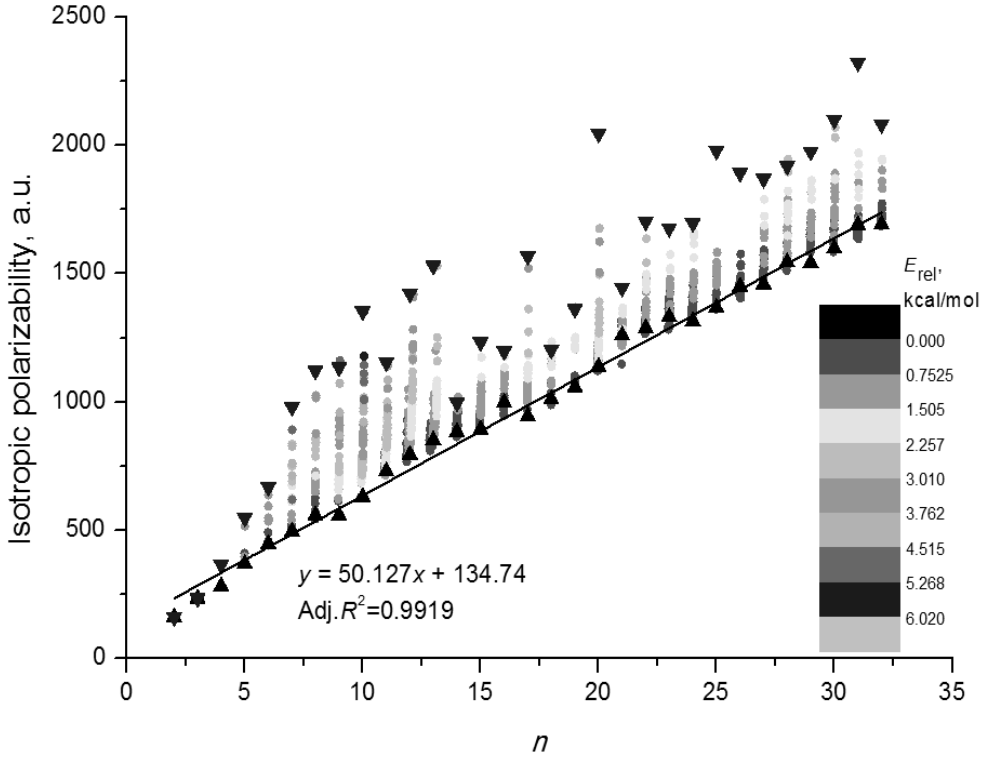
Отъезд участников

Лекции

Необычные электронные свойства субнаноразмерных кластеров магния

Игнатов С.К.[1], *Пантелеев С.В.*[1], *Стешин И.С.*[1], *Масунов А.Е.*[2]
1. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
2. University of Central Florida, Orlando, USA

Электронные параметры и, в частности, изотропная электростатическая поляризуемость (ИЭП) субнаноразмерных кластеров магния изучены в расширенном наборе 1322 структурно-уникальных изомеров, найденных в ходе прямой глобальной DFT-оптимизации структуры кластеров Mg_2-Mg_{32} на уровне BP86/6-31G(d), а также с помощью глобальной оптимизации Mg_{33}-Mg_{35} на основе DFT-калиброванного потенциала MTP. Расчет поляризуемости на этом же уровне DFT обнаруживает необычное свойство ИЭП: зависимость ИЭП наиболее выгодных изомеров от нуклеарности кластера *n* имеет линейный характер с высоким коэффициентом корреляции, причем ее величина при каждом *n* близка к минимальному значению среди всех найденных изомеров данной нуклеарности. На Рис. показаны рассчитанные ИЭП для полного набора изученных изомеров для *n*=2-32. Цветовая шкала обозначает энергии изомеров E_{rel} относительно наиболее стабильной структуры данной нуклеарности. Наиболее выгодные изомеры отмечены черными треугольниками, наименее выгодные – синими. Возможное объяснение обнаруженной зависимости, ее значение для квантовой химии и возможности практического применения обсуждаются в докладе.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282)

Захват медленных электронов молекулами биологически активных соединений

Пшеничнюк С.А.[1], Асфандиаров Н.Л.[1], Рахмеев Р.Г.[1], Таюпов М.М.[1], Сафронов А.М.[1], Маркова А.В.[1], Поглазов К.Ю.[1], Комолов А.С.[2], Елькин Ю.Н.[3]

1. ИФМК УФИЦ РАН, Уфа
2. СПбГУ, Санкт-Петербург
3. ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток

Методами спектроскопии диссоциативного захвата электронов и спектроскопии проходящих электронов исследован процесс резонансного рассеяния медленных (0-15 эВ) электронов молекулами соединений, проявляющих биологическую активность (лекарственные препараты, полифенольные антиоксиданты природного происхождения, витамины, токсичные вещества). Для интерпретации экспериментальных результатов использованы методы теории функционала плотности, с помощью которых проведены оценки энергий вертикального захвата электрона и сродства к электрону исследованных молекул, а также рассчитаны структуры образующихся фрагментов и энергетика распада отрицательных молекулярных ионов.

На основе полученных результатов и также литературных данных по эффектам указанных соединений в клетках живых организмов, сделаны выводы о возможной связи между электрон-акцепторными свойствами таких соединений и их биологической активностью. Выводы дынной работы основаны на предположении о возможности захвата квазисвободных электронов молекулами ксенобиотиков в клеточной среде [1-3], что может происходить вблизи цепи переноса электронов в митохондриях или в активных центрах ферментов системы цитохрома P450 [4]. Предполагается, что исследования резонансного захвата электронов в газовой фазе могут служить моделью электронных процессов в клетках.

Работа поддержана грантом РНФ № 19-13-00021.

[1]. Szent-Györgyi, A. Bioenergetics, Academic Press, 1957.
[2]. Lovelock, J.E. Nature 189 (1961) 729.
[3]. Gregory, N.L., Nature 212 (1966) 1460.
[4]. Pshenichnyuk, S.A., Modelli, A., Komolov, A.S. Int. Rev. Phys. Chem. 37 (2018) 125.
[5]. Пшеничнюк, С.А., Асфандиаров, Н.Л., Воробьев, А.С., Матейчик, Ш. УФН 192 (2022) 177

Пути повышения эффективности наноструктурированных катализаторов (на примерах окисления CO и CH_4)

Ростовщикова Т.Н.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Разработка новых подходов к дизайну высокоэффективных катализаторов с улучшенными характеристиками является основным направлением современных фундаментальных и прикладных исследований в области катализа. Окисление CO и CH_4 являются наиболее изучаемыми реакциями как с точки зрения анализа ключевых стадий гетерогенно-каталитических процессов, так и в силу их использования для удаления опасных загрязнителей окружающей среды. Большинство катализаторов этих процессов включает благородные металлы, поиск путей сокращения их использования в катализе или замены другими металлами остается актуальной задачей. Разработка новых катализаторов с пониженным содержанием металлов требует знания и учета факторов, контролирующих поведение катализаторов. С целью снижения расхода благородного металла в составе катализатора, в первую очередь, увеличивают дисперсность активной фазы. Размер частиц металла во многом определяет эффективность их действия, но не менее важными факторами являются распределение и окружение частиц на поверхности носителя, определяющие характер их взаимодействий между собой, а также с носителем и промотором. Наличие этих взаимодействий влияет на электронное и зарядовое состояние металла на поверхности и, соответственно, на эффективность катализа. На примерах результатов, полученных в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, по окислению CO и CH_4 на разных типах каталитических систем на основе Pt, Pd, Au, Ni и Co, нанесенных на оксидные и алюмосиликатные носители, будет продемонстрировано влияние таких факторов, как метод синтеза, выбор предшественника, дисперсность и распределение активного компонента на поверхности катализатора, условия синтеза и предобработки носителя и катализатора, роль промотора, природа носителя, а также степень заполнения его поверхности наночастицами металлов. Поскольку химический синтез является сложным многостадийным процессом с участием реагентов и растворителей, строение и свойства полученных катализаторов чрезвычайно сильно зависят от условий их синтеза. В качестве альтернативы химическому синтезу развиваются более контролируемые физические методы нанесения наночастиц металлов с использованием лазерной абляции. Будут продемонстрированы преимущества техники лазерного электродиспергирования как одностадийного метода получения высокоэффективных катализаторов окисления со сверхнизким ($<10^{-2}$%) содержанием металлов.

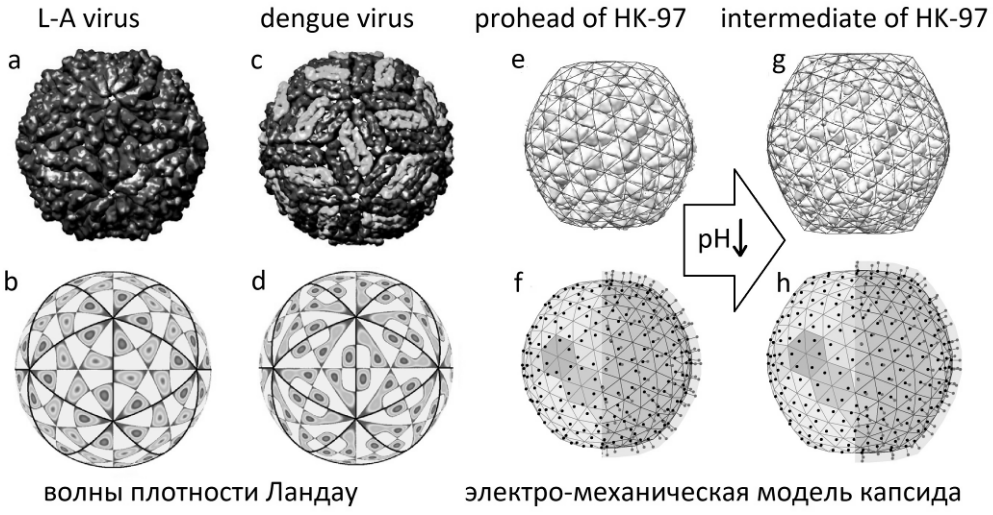
Физическая вирусология: симметрия и электростатика

Рошаль С.Б.,[1] Коневцова О.К.,[1] Рошаль Д.С.,[1] Подгорник Р.[2]
1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону
2. Китайская академия наук, Пекин

Важную роль в транспортировке вирусного генома к подходящей клетке и его защите в агрессивной окружающей среде играет вирусная оболочка (капсид). В докладе рассматриваются принципы структурной организации сферических икосаэдрических вирусных капсидов, состоящих из асимметричных белковых молекул. Обсуждаются классическая геометрическая модель Каспара-Клуга и структуры вирусных оболочек, которые невозможно интерпретировать в ее рамках.

Особенности расположения отдельных протеинов в капсидах объясняются с помощью теории кристаллизации Ландау, теории скрытой симметрии и подхода икосаэдрических сферических решеток [1]. Для сравнения предсказаний теории с имеющимися данными используется общедоступная база данных по протеинам PDB.

Рассматриваются физико-химические процессы, происходящие при созревании вирусного капсида. Обсуждается схожесть морфологических изменений, происходящих in vivo после капсидирования ДНК и in vitro при изменении pH среды [2]. Предложенные модели, сочетающие в себе теорию упругости тонких икосаэдрических оболочек с зависимостью распределения капсидного заряда от pH, позволяют описать созревание капсидов вирусов HK-97, φ6, Zika и других.



Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00105).

1. Rochal, S. B., Konevtsova, O. V., Myasnikova, A. E., & Lorman, V. L. (2016). *Nanoscale*, *8*(38), 16976-16988.
2. Roshal, D., Konevtsova, O., Lošdorfer Božič, A., Podgornik, R., & Rochal, S. (2019). *Scientific reports*, *9*(1), 1-9.

Влияние взаимодействия наночастиц на структурные, проводящие и сенсорные свойства смешанных оксидов

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

Существуют различные виды взаимодействия между наночастицами. Среди них отметим перенос хемосорбированных молекул и продуктов их реакций на металлоксиде (в частности, таких активных продуктов, как атомы или радикалы) между контактирующими наночастицами компонентов, взаимозаряжение контактирующих полупроводниковых наночастиц различного размера и состава, при переносе электронов между частицами, а также переход ионов металла одного компонента в наночастицы другого компонента (допирование наночастиц). Такое допирование происходит, главным образом, при синтезе нанокомпозита и приводит к изменению структуры и свойств наночастиц.

Остановимся на первом механизме взаимодействия. Экспериментально исследовано влияние оксида церия на сенсорные свойства нанокомпозита CeO_2-In_2O_3 при детектировании водорода. Композит получали методом импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 раствором соли церия с последующим преобразованием соли в CeO_2и гидротермальным методом. Малые добавки CeO_2 к In_2O_3 приводят к увеличению сенсорного отклика. На поверхности наночастицIn_2O_3 образуется множество каталитически активных кластеровCeO_2. Происходит дополнительное осаждение молекул кислорода из воздуха на поверхность нанокластеровCeO_2, с их последующей диссоциацией. Далее атомы кислорода перетекают на поверхность наночастиц оксида индия, захватывают из этих наночастиц электроны проводимости, и число отрицательно заряженных ионов кислорода на поверхности наночастиц In_2O_3 существенно возрастает.В этом и заключается механизм взаимодействия нанообъектов.

Если в данную систему напустить восстановительный газ, например, водород, то при его взаимодействии с O^-на поверхности наночастицIn_2O_3, образуются молекулы воды, которые испаряются, а электроны уходят в объем наночастиц. Проводимость системы возрастает, что соответствует сенсорному эффекту.Согласно этому механизму протекания сенсорных реакций была реализована кинетическая схема, которая продемонстрировала хорошее согласие теории с экспериментом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037, https://rscf.ru/project/22-19-00037/.

Гетерогенное гидрирование карбоциклических соединений норборненового ряда: особенности кинетики и механизма

Флид В.Р., Замалютин В.В., Кацман Е.А.
МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

Норборнадиен (НБД) и его производные являются коммерчески доступными субстратами, получаемыми из побочных продуктов переработки нефти. Они используются для производства синтетического каучука СКЭПТ, эпоксидных смол, альтернативных источников энергии, в качестве компонентов моторных топлив. Селективное гидрирование напряженных карбоциклических структур с сохранением углеродного каркаса является важной фундаментальной и прикладной задачей [1].

Разработан катализатор корочкового типа 0,25% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$, в присутствии которого жидкофазное гидрирование НБД, пентациклических димеров НБД, 5-винил-2-норборнена (ВНБ), 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ) и дициклопентадиена (ДЦПД) в н-гептане при 25-80 °С протекает последовательно через промежуточный алкен. Кинетические данные свидетельствуют о четком разделении стадий процесса и количественном гидрировании норборненовой двойной связи. Скорости гидрирования на первой стадии не зависят от природы субстрата, его концентрации в широком интервале и подчиняются нулевому кинетическому порядку по диену. При гидрировании норборненовой связи удается не затрагивать двойные связи другой природы – циклопентеновую, винильную и этилиденовую, что свидетельствует о ее более высокой реакционной способности. Установлено значительное торможение стадии гидрирования промежуточного алкена в присутствии диена. Деструкция норборнанового каркаса в рассматриваемых условиях полностью исключена.

Механизм гидрирования ВНБ, имеющего два пространственных изомера, несколько сложнее, чем в остальных случаях. Помимо стадий гидрирования, он также включает изомеризацию промежуточных *эндо/экзо*-продуктов в *E/Z*-2-этилиденнорборнаны, протекающую практически количественно. Согласно квантово-химическим расчетам и дополнительно проведенным модельным экспериментам механизм миграции двойной связи, протекающей в атмосфере молекулярного водорода, может иметь аллильную природу. Для НБД разработана кинетическая модель гидрирования с учетом множественной адсорбции субстратов на одном активном центре катализатора.

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

Особенности превращения высокостабильных субстратов нефтяного и растительного происхождения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением.

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

В последнее десятилетие большое внимание уделяется изучению превращения органических субстратов при облучении микроволновым излучением (МВИ). В докладе представлены результаты по превращению высокоустойчивых органических субстратов таких как лигнин древесного происхождения, метан, мазут и гудрон, в присутствии каталитических систем, обеспечивающих высокую способность к поглощению микроволнового излучения. Эксперименты были проведены на установке, разработанной на предприятии электронной промышленности.

Каталитические системы на основе высокодисперсных оксидов металлов VIII группы, сформированные на поверхности углеродного носителя и лигнина, обладают высокой способностью к поглощению МВИ. Воздействие МВИ приводит к резкому возрастанию температуры облучаемых образцов, возникновению точечных пробойных эффектов, переходящих к генерированию плазмы.

В присутствии железосодержащего углеродного адсорбента, обладающего высоким значением диэлектрических потерь, при МВИ метан конвертирует в водород и углерод. Разработан способ непрерывной регенерации железоуглеродного катализатора от отлагаемого в ходе разложения метана углерода, позволяющий достигнуть полного восстановления способности каталитической системы к поглощению МВИ и активности в конверсии метана. В плазменно-каталитическом режиме под воздействием МВИ интенсивно протекает углекислотный риформинг модифицированного лигнина с образованием синтез-газа состава $H_2/CO \sim 1$, при этом конверсия органической массы лигнина достигает 65% за 25 мин облучения.

Разработан подход к совместной переработке модифицированного лигнина с мазутом и гудроном. Степень конверсии мазута составляет 65 – 70 %, степень конверсии гудрона 78 - 80%. Сочетание двух процессов, стимулированных микроволновым излучением, позволяет за достаточно короткое время получить синтез-газ и широкий набор углеводородов, являющихся важными продуктами нефтехимии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-12006 ННИО - а

Превращение оксигенатов в энергоносители и продукты нефтехимии в присутствии наноразмерных катализаторов

Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

В работе представлены результаты, полученные за последние 10 лет в лаборатории «Каталитических нанотехнологий» ИНХС РАН, по разработке оригинальных гетерогенно-каталитических подходов к переработке сырья растительного происхождения в топливные компоненты и продукты нефтехимии в присутствии наноразмерных моно- и биметаллических катализаторов.

Изучены закономерности протекания реакции восстановительной дегидратации и кросс-конденсации спиртов. Установлено, что, образуемые из этанола этилен и ацетальдегид, могут являться интермедиатами реакции.

Изучены закономерности превращения этанола в олефины в присутствии Au-содержащих катализаторов и показана зависимость селективности реакции от состава, размерного фактора и топологии активных компонентов: неаддитивное возрастание селективности в образовании олефиновой фракции C_{3+} до 34 мас.% и устойчивости к агломерации наблюдается в присутствии биметаллического катализатора с соотношением активных компонентов [Au:Ni=0,1:0,03] при формировании раздельно кластеров Au(0) и NiO размером 3-5 нм, расположенных в непосредственной близости друг к другу.

Разработаны научные основы процесса восстановительной деоксигенации рапсового масла и масла водорослей с получением узких фракций алифатических углеводородов С3 и С18, с суммарным выходом, достигающим 90%, содержащих до 7% линейных α-олефинов, которые могут быть использованы как в качестве компонентов топлив, так и в качестве сырья для производства высших жирных спиртов.

Разработан способ превращения этанола в бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1 с выходами, достигающими 127, 31 и 6 моль/(мольакт.комп.·ч) соответственно, а также β-алкилирования изопропанола этанолом с получением пентанола-2 с выходом 65 моль/(мольакт.комп.·ч) в присутствии Au-Ni/Al2O3 и Au-Cu/Al2O3 катализаторов в сверхкритических условиях.

На примере Pd-Zn, Re-W, Re-Ta и Pt-Sn каталитических систем описано влияние химии гетерометаллических предшественников на свойства нанесенных катализаторов в реакция превращения этанола и растительного масла в алифатические и ароматические углеводороды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Свойства жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство оксида графита, по данным спектроскопии ЭПР

Чумакова Н.А.[1,2], *Аствацатуров Д.А.*[1,2], *Янкова Т.С.*[2]
1. ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В докладе будут продемонстрированы возможности метода нитроксильного спинового зонда для изучения свойств жидкости, интеркалированной в межплоскостное пространство оксида графита и мембран из оксида графена. В настоящее время хорошо известно, что оксид графита легко набухает в полярных жидкостях, при этом сорбция жидкости в межплоскостное пространство сопровождается увеличением межплоскостных расстояний от 5-7Å в сухом материале до 30-50Å в набухшем состоянии. Ранее методом ДСК было показано, что интеркалированные в оксид графита жидкости не демонстрирую фазового превращения «жидкость/твердое», свойственного свободным жидкостям; при этом состояние интеркалированных жидкостей до настоящего времени точно не определено. В литературе имеются данные об исследовании молекулярной подвижности полярных жидкостей в пространстве между плоскостями оксида графена при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии диэлектрической релаксации и рассеяния нейтронов. Полученные данные неполны и во многом противоречивы. В настоящей работе при помощи метода спинового зонда было показано, что в межплоскостном пространстве оксида графита одновременно существуют два типа интеркалированной жидкости, отличающихся подвижностью молекул. Соотношение количества высокоподвижного (жидкоподобного) и низкоподвижного интеркалята зависит от количества жидкости в межплоскостном пространстве и температуры. Установлено также, что жидкоподобная фаза интеркалированной жидкости значительно заторможена по сравнению со свободной жидкостью при той же температуре. В докладе будет показана возможность прямого измерения pH интеркалированной в оксид графита воды при помощи pH-чувствительных нитроксильных спиновых зондов.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований РФ (регистрационный номер РК НИОКТР 122040500068-0).

Устные доклады

Квантовохимическое исследование взаимопревращений ацетилена с галоген-замещенными анилинами в суперосновной среде KOH/DMSO

Абсалямов Д.З., Витковская Н.М.
ФГБОУ ВО ИГУ, Иркутск

Экспериментально показано [1], что из 2-хлоранилина 1a и ацетилена 2 в суперосновной среде KOH/DMSO (90°C, 2 часа) образуется 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-он 3a с выходом 47%. В тоже время из 2,6-дихлоранилина 1b и ацетилена 2 образования 3b не наблюдается. (рис. 1)

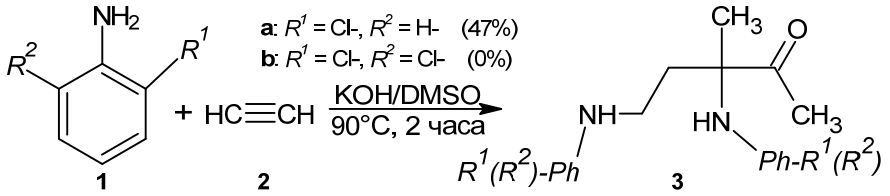


Рисунок 1. Образование 3,5-бис(*гало*анилин)-3-метилпентан-2-она

Расчеты проведены в рамках подхода B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + D3 (PCM: B3LYP/6-31+G*) с использованием пентасольватной модели (в явном виде включен в расчет комплекс супероснования KOH·5DMSO [2]) описания реакционного центра. Барьер активации инициирующей сборку 3a реакции нуклеофильного присоединения A_N 2-хлоранилина 1a к ацетилену 2 составляет $\Delta G^{‡}$ = 22,5 ккал/моль. Реакция присоединения 2,6-дихлоранилина 1b к ацетилену 2 осуществляется с более высоким барьером активации $\Delta G^{‡}$ = 25,6 ккал/моль. На начальных этапах сборки возможна также реакция нуклеофильного замещения S_NAr, которая в случае 2,6-дихлоранилина 1b осуществляется с барьером активации $\Delta G^{‡}$ = 25,3 ккал/моль, что ниже, чем для нуклеофильного замещения S_NAr 2-хлоранилина 1a $\Delta G^{‡}$ = 28,2 ккал/моль.

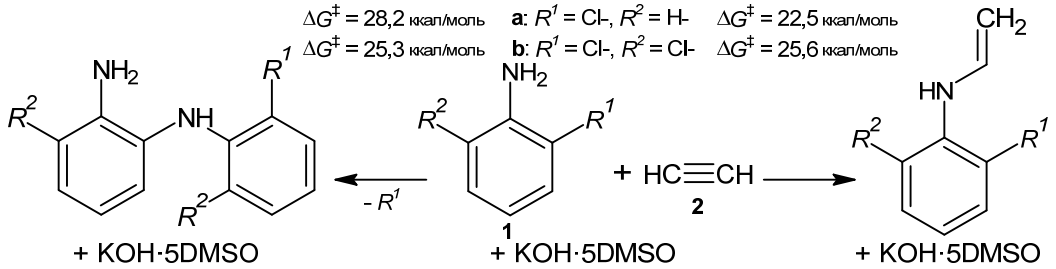


Рисунок 2. Реакции S_NAr между 1 и 1 и A_N между 1 и 2

Таким образом, более низкие барьеры взаимодействия 2-хлоранилина 1a и ацетилена 2 обеспечивают образование 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-она 3a, а 3,5-бис(2,6-дихлоранилин)-3-метилпентан-2-он 3b экспериментально не наблюдается, так как его образованию из 2,6-дихлоранилина 1b препятствуют высокий барьер активации реакции A_N и близкий ему барьер активации конкурирующей реакции S_NAr.

[1] E.Yu. Schmidt *et al.* / Org. Lett. 2021, 23, 4743−4748
[2] N.M. Vitkovskaya *et al.* / Int. J. Quantum Chem., 2020, 120:e26158

Термодинамические и кинетические свойства координации олигомеров хитозана с инсулином. Молекулярно-динамическое исследование

Авдошин А.А., Наумов В.С., Игнатов С.К.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Разработка систем пероральной доставки инсулина в организм является актуальной задачей медицинской химии. Для успешного создания пероральной формы лекарства необходимо решить проблему низкой биодоступности инсулина. Путем решения этих проблем может являться использование наночастиц, полимерных мицелл, нано и микрокапсул, внутри которых или на поверхности, которых адсорбирован инсулин. Одним из перспективных материалов для таких носителей является хитозан (частично N-ацетилированный поли-1,4-β-D-глюкопиранозамин-2). Экспериментальное изучение термодинамических и кинетических параметров координации хитозана и инсулина осложнено тем, что структура и свойства материалов на его основе зависят от свойств окружающей среды. В связи с этим молекулярно-динамическое моделирование может быть эффективным методом установления физико-химических характеристик таких материалов. В настоящей работе методом молекулярно-динамического моделирования установлены кинетические и термодинамические характеристики комплексообразования хитозана и инсулина при различных значениях pH. Расчеты проводились с помощью программы GROMACS 2018.3, с использованием силового поля GROMOS $56A_{CARBO}$, специально модифицированного для расчетов полиаминогликанов. Моделирование проходило в два этапа. Вначале моделировалось взаимодействия олигомеров хитозана и димера инсулина, координированных на $ZnCl_2$. Модельные системы были созданы для различных значений pH. На следующем этапе проводился расчет свободной энергии Гельмгольца методом потенциала средней силы (PMF) и расширенной выборки по конфигурациям. Одновременно изучался конкурирующий процесс самоассоциации хитозана, для которого был проведен аналогичный расчет. Полученные результаты рационализированы на основе нелинейного уравнения зависимости свободной энергии Гельмгольца взаимодействия хитозан-инсулин от pH. Проведен количественный анализ вклада различных остатков инсулина и хитозана в образование водородных связей, а также анализ структуры образующихся комплексов хитозан – инсулин.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства ННГУ “Приоритет2030” (проект Н-473-99).

Роль оптической конфигурации в элементарных превращениях биологически важных молекул. Исследование методами спиновой химии и оптической спектроскопии

Агеева А.А.[1,2], Магин И.М.[1,2], Докторов А.Б.[1], Плюснин В.Ф.[1,2], Степанов А.А.[1], Поляков Н.Э.[1], Лёшина Т.В.[1]

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

В настоящее время появление D-изомеров аминокислот в результате хиральной инверсии в живом организме рассматривается как одна из причин возникновения болезней Альцгеймера, Паркинсона и диабета II типа. Инверсии подвергаются также и хиральные лекарства в результате метаболизма. Это может приводить как к изменению реальной дозы лекарства, так и появлению нежелательного изомера, обладающего токсическими эффектами. В данной работе исследование влияния оптической конфигурации на активность энантиомеров лекарств и аминокислот, а также возможных механизмов хиральной инверсии проводилось на модельных системах – донорно-акцепторных диадах с двумя хиральными центрами, участвующих в фотоиндуцированных элементарных процессах. Методы исследования: спиновая химии и оптическая спектроскопия (тушение флуоресценции).

Конкретно в данной работе проведен сравнительный анализ строения и реакционной способности на примере диад, содержащих энантиомеры напроксена (NPX) и кетопрофена (KP), связанные с L- и D-изомерами триптофана (Trp). Исследование процессов переноса электрона и/или атома водорода, моделирующих, в рамках использованного подхода, связывание молекул хиральных лекарств с аминокислотными остатками, в активных сайтах ферментов и рецепторов, действительно показало влияние оптической конфигурации: стереоселективность тушения люминесценции L- и D-Trp в диастереомерах диад, и различную эффективность переноса электрона. Кроме того обнаружено новое свойство хиральных систем (спиновая селективность) – это различия в коэффициентах усиления ХПЯ диастереомеров, анализ которых позволил установить различия в структуре парамагнитных форм диастереомеров диад, и в частности, различную способность диастереомеров к образованию ассоциатов. Это подтверждает популярную теорию возникновения болезни Альцгеймера о том, что именно замена L-аминокислот на D- в живых организмах, приводит к агрегации белков, нарушающей фолдинг. В данной работе также впервые продемонстрирован радикальный механизм хиральной инверсии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00047).

Горение рисовой шелухи в циклонной печи

Акулич А.Н.[1,2], Суслова Е.В.[2], Савилов С.В.[2]

1. ООО НПП “Экологическое природопользование”, Станица Холмская, Краснодарский край, Россия
2. Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Мировое производство риса превышает 500 млн. т, при этом отходы в виде рисовой шелухи (РШ) составляют более 100 млн. т. Основным способом утилизации РШ является сжигание с получением золы рисовой шелухи (ЗРШ), которая состоит главным образом из SiO_2 и углерода. Для практического использования полученного SiO_2 необходимо достаточное количество воздуха и возможность контроля температуры, т.к. поле выгрузки горячего продукта происходит неконтролируемое догорание на воздухе, приводящее к невоспроизводимому соотношению SiO_2:C и частичной кристаллизации SiO_2.

В настоящем исследовании описана трехкамерная циклонная печь, работающая без внешнего теплоподвода. В первую и вторую камеры подается воздух и происходит горение РШ. Третья камера необходима для завершения контролируемого пиролиза органической компоненты РШ. Время нахождения РШ во всех камерах регулируется их линейными размерами, скоростью подачи РШ и давлением подаваемого воздуха. В каждой камере частицы РШ совершают не менее двух оборотов. По мере горения масса частиц, увлекаемая вихрем, уменьшается, вследствие чего уменьшается и радиус вращения частиц. Варьирование времени нахождения реакционной массы позволяет получать ЗРШ с заданным содержанием углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-15-00072).

Исследование самодиффузии полиэтиленгликоля PEG 4к+PEG 40к в растворе и расплаве

Александров А.С., Скирда В.Д.
ФГАУ ВО «Казанский Федеральный Университет», Казань

В настоящей работе исследована трансляционная подвижность молекул полиэтиленгликоля PEG4к и PEG40к в растворе и расплаве методом ^{1}H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Были исследованы водные растворы PEG4к+PEG40к (в соотн. 1:1) различных концентрации, а также бинарный расплав PEG4к+PE40 к (в соотн. 1:1).

В работе использовались образцы PEG фирмы Sigma Aldrich. Расплав PEG4к+PE40 к приготовлен методом кристаллизации из раствора высокой концентрации. Анализ диффузионных затуханий для разбавленных (<1%вес.) водных растворов показал узкое распределение молекулярных масс для всех образцов.

Анализ диффузионных затуханий, полученных для водных растворов PEG4к+PEG40 к различных концентрации показал что: 1) для малых концентрации форма диффузионного затухания хорошо описывается двумя компонентами с коэффициентами самодиффузии (КСД) равными КСД PEG4к и КСД PEG40к в одиночных растворах той же концентрации; доли компонент соответствуют массовым долям PEG4к и PEG40 к соответственно; 2) признаков молекулярного обмена не установлено; 3) для высоких концентрации доля высокомолекулярной компоненты в растворе уменьшается с увеличением концентрации полимера.

В расплаве PEG4к+PEG40 к установлены признаки молекулярного обмена.

Роуминг атомов в анионах, образующиеся при диссоциативном захвате электронов галогенированными ароматическими молекулами

Асфандиаров Н.Л., Муфтахов М.В., Рахмеев Р.Г., Сафронов А.М., Пшеничнюк С.А.
ИФМК УФИЦ РАН, Уфа

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов исследован ряд галогенированных ароматических молекул [1,2]. Экспериментальные данные интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов в приближении DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), рис. 1.

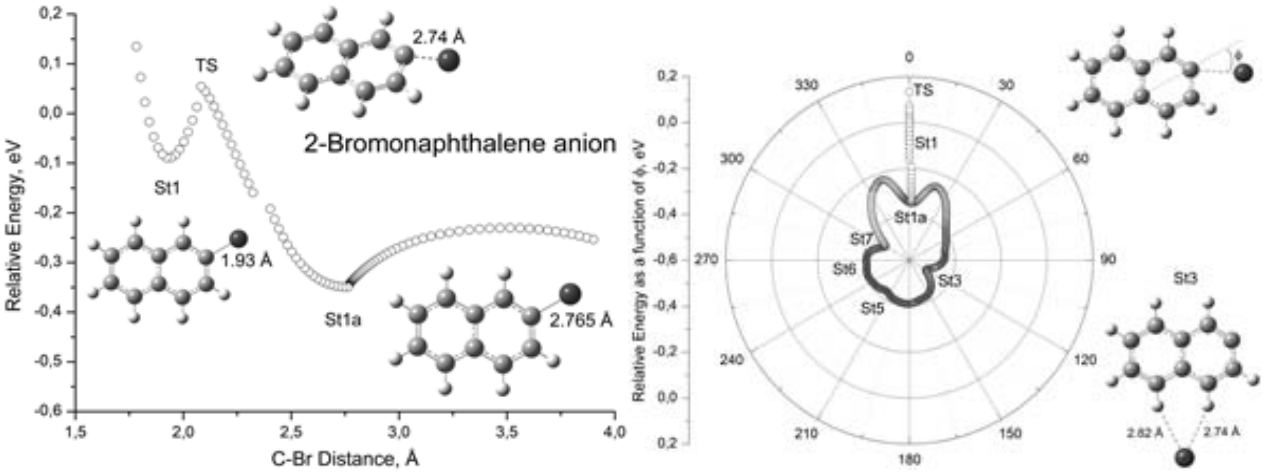


Рис. 1. CAM-B3LYP расчеты энергий аниона 2BrN¯. Слева – профиль полной энергии (только электронная часть) как функция длины связи $r_{C\text{-}Br}$. Справа показана электронная часть полной энергии аниона как функции угла ϕ между связью C-Br и линией, соединяющей противолежащие атомы углерода в кольце. Наиболее стабильная структура St3 показана справа.

Наиболее энергетически стабильная структура аниона *St3* изображена на рис. 1. Ее относительная энергия с учетом энергии нулевых колебаний E_{zpv}=-0.593 эВ достаточна для масс-спектрометрического наблюдения. Этот эффект в бром- и хлор-замещенных производных бифенила, нафталина и антрацена показал, что анионы этих молекул способны образовывать необычные структуры с нековалентными связями H—Hal—H, повышающими их стабильность по сравнению с «обычными» анионными структурами с $r_{C\text{-}Br}$~1.9 Å.

Работа поддержана РНФ, грант № 19-13-00021.

Литература

1. N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakmeev, A.M. Safronov, A.V., A.S. Vorob'ev, T.F.M. Luxford, J. Kocisek, J. Fedor, J. Chem. Phys., **155**, 244302 (2021).
2. N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, R.G. Rakmeev, A.M. Safronov, A.V. Markova, S.A. Pshenichnyuk, J. Electron Spectr. Rel. Phen., 256 147178 (2022).

Распространение низкоскоростной детонации в ВВ на основе ТАТБ и октогена

Ахлюстин И.А., Косолапов И.Э., Гремитских А.С., Еганов К.В., Просвирнин К.М., Мирошкин К.М., Сарафанников А.В., Беленовский Ю.А., Смирнов Е.Б.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»

Низкоскоростная детонация – волновой режим взрывчатого превращения ВВ, который обладает всеми свойствами, присущими детонационному процессу, но параметры на фронте ударной волны (давление, скорость) оказываются меньше, чем аналогичные параметры на фронте детонационной волны. Знание параметров низкоскоростной детонации с одной стороны важно для обоснования безопасности ВВ, а с другой – для обоснования надежного инициирования ВВ. В работе приведены данные по исследованию скоростей процесса в ВВ на основе ТАТБ и октогена, а так же параметров перехода ударной волны в детонационную.

Влияние ионов металлов на фотохимическую активность биологически активных хинонов-хелаторов

Бабенко С.В., Селютина О.Ю.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Хиноны антрациклинового ряда широко используются в химиотерапии и в фотодинамической терапии опухолей в качестве высокоэффективных цитотоксических средств. Некоторые из этих хинонов способны образовывать хелатные комплексы с различными ионами металлов, например, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, в результате чего может увеличиваться выход радикалов [1].

Данное исследование посвящено изучению механизма фотохимических реакций с участием одного из производных антрахинонов данного класса, 2-фенил-4-(бутиламино)нафто[2,3-h]хинолин-7,12-диона (Qc), и биологически значимых доноров электронов или их синтетических аналогов, а также изучению влияния хелатных комплексов Qc с ионами металлов на выход радикальных частиц. В частности, мы наблюдали 5-кратное увеличение выхода радикалов в фотореакции между Qc и 1,4-дигидропиридином (DHP) при добавлении Cu^{2+}. Тем не менее, не все ионы металлов, несмотря на образование хелатных комплексов, приводят к увеличению выхода радикалов. В частности, Qc образует комплекс с ионами Fe^{3+} с константой комплексообразования более 10^7 M^{-1}, но увеличения выхода радикалов не наблюдается.

В этом исследовании мы используем метод химической поляризации ядер (ХПЯ) — высокоинформативный метод, основанный на ЯМР, для мониторинга радикальных фотореакций. Основным преимуществом ХПЯ является высокое спектральное разрешение, позволяющее дифференцировать продукты радикальных реакций и, следовательно, получать информацию даже о сложных радикальных реакциях. Кроме того, интенсивность ХПЯ пропорциональна концентрации радикальных пар. Таким образом, можно количественно оценить влияние ионов металлов на выход радикальных частиц, генерируемых хиноном.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 21-73-10037).

[1] I.D. Markova, N.E. Polyakov, O.Yu. Selyutina, L.G. Fedenok, K.Yu. Fedotov, I.A. Slepneva, T.V. Leshina, A.G. Pokrovsky, N.V. Vasilieva, L.M. Weiner, *Z. Phys. Chem.* 2016, 213*,* 369–389.

Композиционные аэрогели на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами железа, для сорбции тяжёлых металлов и радионуклидов из растворов сложного состава

Бабкин А.В.[1], Нескоромная Е.А.[1,2], Захарченко Е.А.[3], Рыженкова М.А.[4], Казин В.И.[3]

1.ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

2. АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва

3. ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

4. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г.Москва

Современные темпы развития промышленного производства, урбанизации и роста численности населения приводят к значительному росту потребности в базовых сырьевых продуктах. Одним из таких являются водные ресурсы, которые в различной степени используются в большинстве современных технологических процессов.

Согласно официальным данным в 2020 в поверхностные водные объекты было сброшено более 11,5 млн $м^3$ загрязнённых сточных вод [1]. При этом, в течение последних двух лет на территории РФ произошло несколько экологических катастроф глобального масштаба, связанных с значительным загрязнением поверхностных и грунтовых вод.В этой связи особенно актуальными становятся вопросы разработки новых типов композиционных сорбционных материалов, что является эффективным методом повышения качества водоподготовки.

Авторами разработана лабораторная методика синтеза эффективных сорбционных материалов – аэрогелей на основе восстановленного оксида графена, модифицированногонаночастицами железа. Использование методов сушки в условияхсверхкритического изопропилового спирта позволяет получать материалы с высокой удельной поверхностью и низкой плотностью. Предварительная оценка сорбционных свойств синтезированных аэрогелей показала, что при pH=3 модифицированный аэрогель обладает практически в 2 раза большей сорбционной ёмкостью, чем немодифицированный аналог. При этом суммарная степень извлечения микроколичеств РЗЭ (0,02 мг/л для каждого элемента) из растворов превышает 80 %.На примере модельных растворов природных поверхностных вод (pH 6-8) показана возможность использования аэрогелей для извлечения U, Th, тяжелых металлов и РЗЭ с целью мониторинга и очистки загрязненных водоемов.

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году».

Влияние стереорегулирующих доноров на число и реакционную способность активных центров с различной стереоспецифичностью при полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах

Барабанов А.А., Мацько М.А., Захаров В.А.
ИК СО РАН, Новосибирск

С помощью комбинации метода определения числа активных центров путем ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода и фракционирования полученных полимеров на фракции F_i с различной стереорегулярностью (элюционное фракционирование при повышении температуры – TREF), определено число активных центров с различной стереоспецифичностью (C_P^i), производящих фракции F_i, а также рассчитаны константы скорости роста (k_P^i) для этих центров при полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах (ТМК).

Получены данные о влиянии состава катализатора на величины C_P^i и k_P^i при полимеризации на трех типах ТМК, содержащих различные внутренние стереорегулирующие доноры (ди-бутил фталат – ТМК-Д; 2,3-ди-изобутил ди-этилсукцинат – ТМК-С; 9,9-бис(метоксиметил)-флуорен – ТМК-Ф), и на каталитической системе ТМК-Д в присутствии внешнего стереорегулирующего донора – циклогексил-метил-диметоксисилана (ED).

Найдено, что при полимеризации в отсутствие ED нестереоспецифические центры AS составляют максимальную долю (38–46%) в исследованных катализаторах. Катализаторы ТМК-Д и ТМК-С имеют близкое распределение активных центров AS, IS1, IS2 и IS3 с различной стереоспецифичностью, в то время как катализатор ТМК-Ф содержит намного меньше активных центров IS1 с низкой стереоспецифичностью и имеет большую долю изоспецифических центров IS2 и высоко изоспецифических центров IS3. При добавлении внешнего донора ED в полимеризацию пропилена на катализаторе ТМК-Д, доля нестереоспецифических центров AS и центров с низкой стереоспецифичностью IS1 значительно снижается, в то время как доля стереоспецифических и высоко стереоспецифических центров IS2 и IS3 значительно увеличивается.

Были рассчитаны константы скорости для реакции роста цепи (k_P^i) на активных центрах с различной стереоспецифичностью (C_P^i). Было найдено, что для всех исследованных катализаторов величины k_P^i увеличиваются в ряду активных центров AS < IS1 < IS2 < IS3.

На основе полученных экспериментальных данных о величинах C_P^i и k_P^i в работе обсуждаются возможные структуры активных центров с различной стереоспецифичностью.

Сдвиг резонансных частот рассеяния спиновых волн в обменно-смещенной гетероструктуре NiFe/Cu/IrMn

Бахметьев М.В.[1], *Моргунов Р.Б.*[1,2]

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Многослойные гетероструктуры ферро-/антиферромагнетик с эффектом обменного смещения используются в инженерии датчиков Холла [1] и устройств магнитной памяти [2]. Одним из информативных экспериментальных методов исследования обменного смещения является метод Мандельштам-Бриллюэновской спектроскопии, который чувствителен к поверхностным спиновым волнам, в том числе на интерфейсе ферро-/антиферромагнетик или ферро-/спейсер/антиферромагнетик. На рис. 1 приведены спектры BLS для серии образцов NiFe/Cu/IrMn с толщинами слоя меди t_{Cu} = 0 nm (*a*), 0.08 nm (*b*), 0.25 nm (*c*), 0.5 nm (*d*), 1 nm (*e*), 2.5 nm (*f*) и 5 nm (*g*) во внешнем магнитном поле H = 3 kOe и H = -3 kOe.

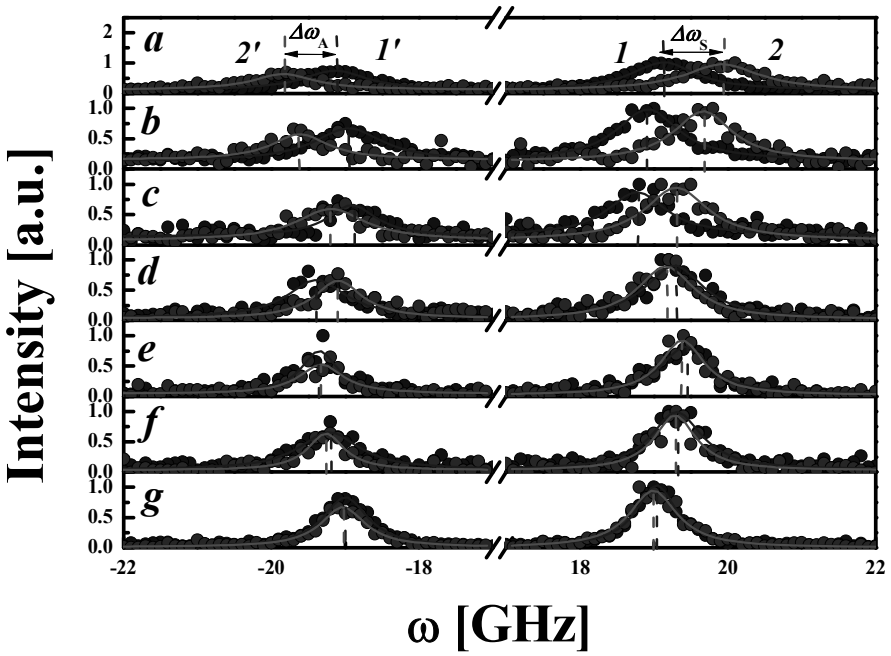


Рис. 1. Спектры Бриллюэна для образцов t_{Cu} = 0 nm (a), 0.08 nm (b), 0.25 nm (c), 0.5 nm (d), 1 nm (e), 2.5 nm (f) и 5 nm (g) при угле падения лазерного луча α = 15° ($k = 6.1 \cdot 10^4$ см$^{-1}$). Пики Стокса (1) и анти-Стокса (1') соответствуют H = 3 kOe, пики Стокса (2) и анти-Стокса (2') H = -3 kOe. Пунктир - смещение резонансных частот $\Delta\omega_S$ и $\Delta\omega_A$ при инверсии внешнего магнитного поля H

При H = 3 kOe наблюдаются пики Стокса (1) и анти-Стокса (1'), которые меняют свои частоты при H = -3 kOe. Инверсия магнитного поля приводит к смещению пиков Стокса (1) и (2) на величину $\Delta\omega_S$, а для пиков анти-Стокса (1') и (2') смещение происходит на величину $\Delta\omega_A$. Эти смещения максимальны для образца без меди и монотонно уменьшаются с увеличением толщины слоя Cu.

Таким образом, сдвиг резонансных частот рассеяния спиновых волн Стоксовой и анти-Стоксовой линий при инверсии внешнего магнитного поля

происходит из-за поля обменного смещения. С ростом толщины Cu сдвиг уменьшается и полностью исчезает при полном покрытии слоя Cu интерфейса NiFe/Cu/IrMn.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ АААА-А19-119092390079-8.

[1] J. Nogues et. al. Phys. Rep. **422**, 65 (2005)
[2] V. Baltz et. al. Rev. Mod. Rhys. **90**, 015005 (2018)

Корреляция между ширинами линий FMR и BLS в обменно-смещенных тонких пленках NiFe/Cu/IrMn с переменной толщиной Cu

Бахметьев М.В., Моргунов Р.Б.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Набор обменно-смещенных тонких пленок NiFe/Cu/IrMn с переменной толщиной Cu характеризуются методами ферромагнитного резонанса (FMR) и бриллюэновского рассеяния света (BLS) для выявления эффектов обменного взаимодействия между ферромагнитным и антиферромагнитным слоями на высокочастотную динамику намагниченности. Вклады анизотропий в обменное взаимодействие между NiFe и IrMn можно различить по угловым зависимостям FMR, измеренным в интервале угла 0°–360° между направлением приложенного магнитного поля и направлением плоскостной магнитной анизотропией [1]. При этом, в дополнение к FMR, поведение высокочастотной динамики намагниченности можно охарактеризовать методом BLS, где обменное взаимодействие NiFe и IrMn проявляется в вариациях частот стоксовых и антистоксовых линий [2].

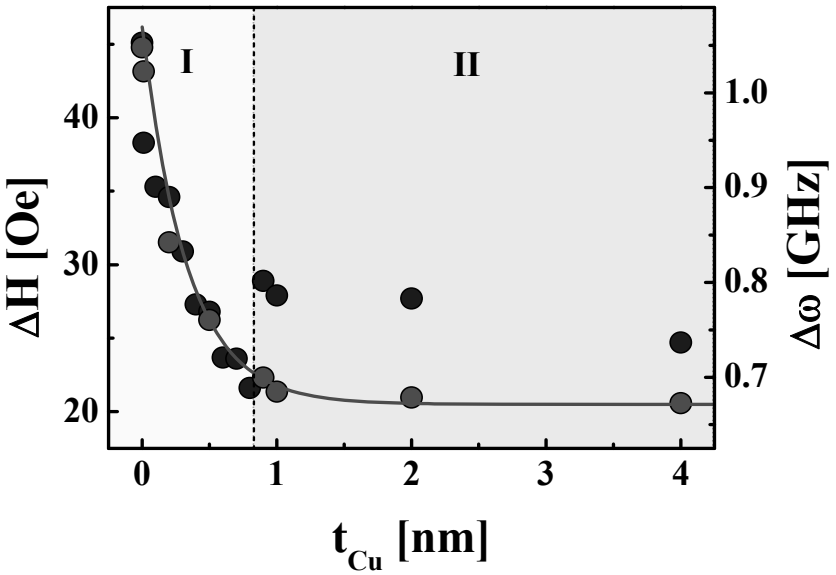


Рис. 1. Зависимости ширины линии FMR ΔH (синие точки) и ширины линии BLS Δω (красные точки) от толщины t_{Cu}. Сплошная линия представляет собой аппроксимацию ширины линии BLS по уравнению, представленному в тексте.

Было обнаружено, что с увеличением толщины прослойки Cu ширина линии FMR монотонно уменьшается от ΔH = 45 Oe для двухслойного образца NiFe/IrMn до ΔH = 21.9 Oe для трехслойного образца NiFe/Cu/IrMn при t_{Cu} = 0.9 nm, а при дальнейшем увеличении толщины Cu ширина линии FMR уширяется, возвращаясь к значениям, близким к наблюдаемым для образца с t_{Cu} = 0.5 nm. Ширина линии BLS монотонно уменьшается с увеличением толщины Cu без скачка при t_{Cu} = 0.9 nm (рис. 1).

Резкое изменение ширины линии FMR происходит при t_{Cu} = 0.9 nm, т.е. когда граница раздела NiFe/IrMn полностью покрывается Cu. Как было показано ранее [3], переход от островкового к непрерывному формированию металлического слоя сопровождается резким увеличением проводимости. Это объясняет наблюдаемый скачок ΔH, когда t_{Cu} достигает 0.9 nm. Примечательно, что методом BLS, нечувствительным к проводимости образца, скачков ширины линии не наблюдалось.

Ширина линии BLS характеризует морфологическое качество интерфейса NiFe/Cu/IrMn. Структурные неоднородности интерфейса FM/AFM вызывают флуктуации поверхностной магнитной анизотропии, что приводит к уширению ширины линий как FMR (k = 0), так и BLS ($k \neq 0$) [2]. При напылении образца прослойка Cu заполняет неоднородности поверхности ранее напыленного NiFe, сглаживая поверхность для дальнейшего напыления IrMn. Будучи зависимой от текстуры интерфейса FM/AFM, ширина линии BLS также привязана к обменному взаимодействию FM-AFM [2]:

$$\Delta\omega = \frac{\gamma^2 S_h \cdot 4\pi M_S}{2\pi D\omega_0} \cdot \left(\frac{J_B \cdot \exp^{(-t_{Cu}/t_0)}}{M_S t_{NiFe}} \right)^2$$

Поскольку для эталонного образца H_B = 120 Oe, то $J_B = H_B M_S t_{NiFe}$ = 0.09 erg/cm^2 [4]. На рис. 1 линией показана аппроксимация $\Delta\omega(t_{Cu})$ выражением с параметрами, подобранными в работе [4]. Аппроксимация дает значения геометрии неоднородностей интерфейса NiFe/IrMn t_0 = 0.7 nm и S_h = 0.4 nm^2 для образца NiFe/IrMn, которые близки к литературным данным [2] (S_h = 0.6 nm^2).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ АААА-А19-119092390079-8.

[1] R.L. Rodriguez-Suarez et. al. Phys. Rev. B **83**, 224418 (2011)
[2] S.M. Rezende et. al. Phys. Rev. B **63**, 214418 (2001)
[3] E. Byon et. al. Appl. Phys. Lett. **82**, 1634 (2003)
[4] M. Bakhmetiev et. al. J. Phys. D: Appl. Phys. **55**, 105001 (2021)

Происходит ли деление синглетного экситона в димерах тетрацена?

Богомолов А.С.[1], Роговешко В.М.[1,2], Бакланов А.В.[1]
1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Деление синглетного экситона (ДСЭ) — это процесс конверсии энергии синглетного экситона в энергию двух триплетных экситонов. Такой процесс имеет место в различных материалах, но особый интерес такой процесс представляет в веществах, используемых для органической фотовольтаики. Наличие ДСЭ может обеспечить увеличение выхода триплетов, которые в свою очередь конвертируются в электрон-дырочные пары. Возможность использования этого явления в солнечных элементах увеличивает теоретический предел эффективности преобразования солнечной энергии (предел Шокли-Квайссера) на 30% [1]. Этим и продиктован большой интерес к изучению ДСЭ. Наиболее часто ДСЭ исследуется в полиаценах. В теории ДСЭ структурной единицей процесса является димер, однако, большинство работ на сегодняшний день посвящено исследованию этого процесса в конденсированной среде, что затрудняет интерпретацию данных. Другой проблемой имеющихся работ является то, что ДСЭ детектируется не непосредственно, а по уменьшению выхода и времени жизни люминесценции, которая отражает заселенность исходного синглетного состояния.

В представленной работе исследовалось образование триплетов тетрацена (Тс) из возбужденных в S_1 состояние мономеров и димеров Тс в молекулярном пучке. Димеры и мономеры Тс резонансно возбуждались лазером на красителе в области $S_0 \rightarrow S_1$ перехода, после этого возбужденные молекулы ионизировались УФ лазером. Изменение задержки между лазерами позволяет детектировать как короткоживущее S_1 состояние, так и долгоживущее T_1. Было показано, что T_1 состояние имеет одинаковый спектр ионизации вне зависимости от его происхождения из мономера и из димера. В случае возбуждения мономера состояние T_1 может образовываться только в результате S-T конверсии. Мы предполагаем, что S-T конверсия также ответственна за образование триплетов в димерах. Более того, эта интерпретация может объяснить ранее наблюдаемые данные, которые были объяснены с помощью ДСЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-52-12014.

1. M. C. Hanna, A. J. Nozik, J. Appl. Phys. **100**, 074510 (2006)

Фотофизика и фотохимия молекулярных эксимеров

Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

При рассмотрении физических и химических свойств молекулярных эксимеров возникает ряд разногласий. Основное физическое свойство эксимеров, по которому они и были обнаружены – это бесструктурная длинноволновая полоса в спектре флуоресценции, по сравнению со структурированной коротковолновой полосой мономера.

Согласно определению, рекомендованному IUPAC, эксимер (эксиплекс) – это динамическое образование, существующее только в возбужденном состоянии и распадающееся в основном (S_0) состоянии (excimer = "excited dimer", exciplex = "excited complex"). В рамках этого определения, образование эксимера – это динамическое (само)тушение мономера. Но тушение может происходить также и по статическому механизму, предполагающему образование димерного комплекса уже в основном состоянии. Формально, такой возбужденный димер не подпадает под определение эксимера, хотя он, как и "настоящий" эксимер, имеет бесструктурный и батофлорно сдвинутый спектр флуоресценции.

Кроме образования излучающего эксимера (т.е. π-связанного димера), взаимодействие возбужденной и невозбужденной молекул может приводить к химической реакции – фотодимеризации (ФД) с образованием σ-связанного димера. Предполагается, что в некоторых реакциях ФД ароматических углеводородов эксимеры могут быть интермедиатами. Но, как правило, π-системы (ненасыщенные соединения), дающие излучающие эксимеры, химически инертны, и, наоборот, в реакциях ФД не наблюдаются излучающие эксимеры. Если в системе наблюдается как батофлорно сдвинутая флуоресценция (физическое свидетельство образования эксимера), так и ФД (химическое свидетельство), необходимо доказать, что излучение и реакция – это свойства одного и того же возбужденного димера, а не разных образований на поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния.

Как всякому бимолекулярному взаимодействию, образованию эксимера и реакции ФД способствует предварительная ориентация реагентов относительно друг друга, например, с помощью приемов супрамолекулярной химии: комплексов "гость-хозяин", координационных комплексов, ковалентно-связанных структур.

В докладе будут рассмотрены физические и химические свидетельства образования эксимеров на примере ковалентно-связанных бифотохромных диад, которые под действием света вступают в реакцию [2+2] фотоциклоприсоединения с образованием циклобутанов.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-23-00482.

Трансдермальная доставка оксимов как новый подход в терапии отравления фосфорорганическими соединениями

Васильева Л.А., Гайнанова Г.А., Эюпова Р.Ф., Зуева И.В., Волошина А.Д., Петров К.А., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Фосфорорганические соединения (ФОС) оказывают сильное токсическое действие на организм, ингибируя работу фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ). Это приводит к накоплению негидролизованного ацетилхолина и, как следствие, к дисфункции нервной системы, а в некоторых случаях и к летальному исходу. Пралидоксим хлорид (2-PAM) является реактиватором АХЭ, который предназначен для внутривенного введения. Однако при длительном контакте с ФОС инвазивные методы введения оксима теряют свою актуальность. Основная идея настоящей работы состояла в получении трансдермальной формы 2-PAM с использованием липидных наноконтейнеров, обеспечивающих возможность его пролонгированного высвобождения. Стоит отметить, что существует ограниченное количество исследований по созданию трансдермальных форм оксима.

Среди наноформулированных трансдермальных систем доставки лучшим выбором являются трансферсомы. В настоящей работе путем подбора оптимального соотношения компонентов были созданы классические трансферсомы (на основе соевого фосфатидилхолина и Твин 20) и модифицированные (на основе соевого фосфатидилхолина, Твин 20 и пирролидиниевых катионных ПАВ с разной длиной углеводородного радикала). Методом динамического светорассеяния показано, что размеры агрегатов не превышают 120 нм в диаметре. Трансферсомы, модифицированные бромидом тетрадецилпирролидиния, показали наилучшие результаты по эффективности инкапсуляции по отношению к 2-PAM (>63%) по сравнению с классическими трансферсомами (55%) и ультрадеформируемыми липосомами с включением в липидный бислой других представителей исследуемой гомологической серии ПАВ (<57%). С использованием ячеек Франца установлено, что включение 2-PAM в трансферсомы значительно увеличивает его трансдермальное проникновение *in vitro* и *ex vivo*. Важно отметить, что модифицированные трансферсомы показали более длительное высвобождение 2-PAM по сравнению с классическими. *In vivo* у крыс наблюдалось 28.6±7.2% и 23.2±4.8% реактивации АХЭ через 48 часов в случае классических и модифицированных трансферсом, соответственно. Все исследованные системы не проявили токсичности в отношении эритроцитов, что делает их перспективными в лечении отравлений ФОС.

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

Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием обработки предшественников в водных флюидах

Васютин П.Р.[1], *Гордиенко Ю.А.*[1], *Синев М.Ю.*[1], *Лагунова Е.А.*[1], *Ивакин Ю.Д.*[2]

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва
2. МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

Целью данного исследования является получение эффективных катализаторов окислительных процессов конденсации метана и дегидрирования этана на основе сложных оксидных систем, содержащих оксиды щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов, а также оксиды алюминия и титана. В частности, решалась задача изучения возможности формирования композитов заданного химического состава и структуры при обработке соединений-предшественников в среде водных флюидов (ВФ) и выявления закономерностей влияния условий (параметров состояния, состава флюида) на протекание процессов химического синтеза, фазообразования и структурообразования под действием ВФ.

На примере системы La/Al_2O_3 продемонстрирована возможность варьирования фазового состава, а также морфологии компонентов на оксидном носителе при обработке предшественников в среде ВФ. Установлено различие механизмов процессов формирования компонентного состава композитов при обработке ВФ и при высокотемпературной обработке (далее Т-синтез).

Рассмотрена возможность селективного синтеза титанатов различного химического и фазового состава, нанесённых на оксид алюминия оптимизированной морфологии. Установлено, что с использованием обработки в ВФ в сочетании с Т-синтезом возможно селективное получение титанатов ЩЗЭ в системах с избытком оксида алюминия, имеющего высокую реакционную способность в отношении образования соответствующих алюминатов ЩЗЭ. Высокая реакционная способность гидратированного оксида титана в отношении образования титанатов ЩЗЭ в условиях обработки в среде водного флюида при температурах $\leq 400^oC$ позволяет проводить их синтез внутри сферических гранул пористого α-Al_2O_3. Определены условия синтеза, в которых возможно регулирование распределения нанесенной фазы по глубине гранулы носителя.

Выявлена роль добавки гидрата аммиака к ВФ при синтезе смешанных оксидов с использованием нитратов металлов IIa группы в качестве предшественников.

Таким образом, выявленные в ходе данной работы закономерности открывают новые возможности направленного синтеза сложных оксидов, обладающих каталитическими свойствами в отношении высокотемпературного селективного окисления лёгких алканов.

Механическая прочность тканей с антибактериальным покрытием в тропическом климате

Веселова В.О.[1,2], Плюта В.А.[2,3],Костров А.Н.[2], Втюрина Д.Н.[2], Во Т.Х.Т.[4]
1. ИОНХ РАН, Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва
3. НИЦ "Курчатовский институт" – ИМГ, Москва
4. Российско-Вьетнамский Тропический центр, отдел биотехнологии, Ханой, Вьетнам

Хлопковые ткани с покрытиями из наночастиц оксидов металлов были получены методом ультразвуковой кавитации [1]. Состав покрытий был следующим: а) TiO_2+ZnO б) ZnO+цетилтриметиламмоний бромид (CTAB). Полученные ткани разместили на полигоне "Хоа Лак" в городе Ханой для оценки антибактериальных свойств и изменения механической прочности в тропических условиях. Испытание проводилось на открытой бетонной площадке под прямыми солнечными лучами. Для оценки степени износа была оценена прочность образцов на разрыв после различной продолжительности воздействия тропической среды в соответствии со стандартом TCVN 1754-1986. Текстиль с покрытием ZnO+CTAB со временем терял антибактериальную эффективность, вероятно, из-за вызванного ультрафиолетовым излучением разложения CTAB. Текстиль с покрытием ZnO+TiO_2 оставался эффективным, но со временем у этого покрытия наблюдалось значительное снижение прочности на разрыв.

После четырех месяцев выдержки на открытой бетонной площадке снижение прочности на разрыв контрольного образца достигло 43%. В случае ZnO+TiO_2 снижение прочности при растяжении имеет наибольшее значение - 57%. Фотогенерируемые реакционноспособные частицы, производимые нано-TiO_2, подавляя рост бактерий, также, вероятно, окисляют хлопчатобумажные волокна ткани, и этот эффект в совокупности с воздействием погодных условий (влажность, ветер) оказывается более значительным даже по сравнению с активностью микроорганизмов. Текстиль с покрытием ZnO+CTAB показал наилучшее сохранение механических свойств при снижении прочности на разрыв всего на ~22%. Это ухудшение может быть объяснено факторами окружающей среды, непосредственно влияющими на образец (солнечная радиация, дождь, ветер и т.д.), которые приводят к разрушению (старению) структуры ткани, изменению свойств и долговечности ткани.

Работа выполнена при поддержке Программы научно-исследовательских и технологических работ Совместного Российско-вьетнамского тропического научно-технологического центра на 2020-2024 годы (Эколан Т.-1.13).

[1] A.V. Abramova, et al., Ultrasonics sonochemistry 2020, 60, pp. 104788.

Исследование конформации кофермента NADH методом классической молекулярной динамики.

Волков Д.А.[1,2], Горбунова И.А.[1], Сасин М.Э.[1], Васютинский О.С.[1]
1. ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия
2. СПБПУ Петра Великого, Санкт Петербург, Россия

Молекулярная динамика является мощным методом исследования многоатомных молекулярных систем, в частности их конформационной динамики [1]. В данной работе был исследован кофермент NADH участвующий во внутриклеточных окислительно-восстановительных реакциях. Так как во время этих реакций NADH изменяет свою конформацию, исследование конформационной динамики в зависимости от микроокружения кофермента представляет интерес для разработки неинвазивных методов исследования ферментативных внутриклеточных реакций.

В данной работе для расчетов молекулярных траекторий NADH использовался программный пакет Gromacs и силовое поле Charmm36. Структура кофермента была взята из charm-gui. Длительность моделирования составила 300нс.

В результате моделирования был получен набор молекулярных траекторий для 6 концентраций этанола в растворе от 0 до 100%. Был проведен анализ траекторий, в результате которого были получены гистограммы числа состояний NADH от расстояний (R) между центрами масс аденинового (AD) и никотинамидного (NA) кольца. Из данных гистограмм удалось разделить конформации NADH на три основные группы: сложенное состояние ($R < 5$ Å), развернутые конформации ($R > 12$ Å) и промежуточные конформации (5 Å $< R < 12$ Å). Также нами была обнаружена зависимость относительного числа сложенных состояний к разложенным от концентрации спирта. Полученная в результате моделирования зависимость была сопоставлена с зависимостью относительного количество сложенных конформаций NADH, полученной экспериментально для водных растворов метанола [2]. Также были определены углы между плоскостями NA и AD для сложенных конформаций NADH. Было показано, что плоскости колец двух хромофорных групп NADH всегда не параллельны друг к другу: существуют два стабильных состояния с $\alpha = 15\text{-}25$ º и $\alpha = 160\text{-}170$º, которые связаны с вращением NA кольца вокруг связи рибозы.

Литература:

[1] Radoszkowicz L. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Т. 114. – №. 2. – С. 1017-1022.
[2] Gorbunova I. A. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Т. 124. – №. 47. – С. 10682-10697

Изменение адгезионной прочности соединений «эпоксидный олигомер – волокно» при отверждении ангидридом

Вяткина М.А., Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Петрова Т.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Исследовано становление сдвиговой адгезионной прочности в процессе изотермического (140°С, 4ч) и неизотермического (90°С, 2 часа + 120°С, 12ч) отверждения системы «эпоксидный олигомер – стальное волокно диаметром 150 мкм», отверждаемой изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом и ускорителем 2-метилимидазола. Изменение сдвиговой адгезионной прочности τ определяли по методу pull-out [1], степени отверждения α и температуры размягчения (стеклования) T_c регистрировали с помощью ДСК. Представление о том, как изменяются значения τ, α, и T_c при различных режимах отверждения весьма существенно при рассмотрении возможности модифицирования эпоксидов другими олигомерами (в частности, олигоимидами).

Показано, что все определенные характеристики перестают меняться задолго до конца выбранного режима отверждения. На зависимостях τ от времени отверждения $t_{отв}$ наблюдается индукционный период, при котором адгезионная прочность равна нулю (не может быть измерена). После него значения τ линейно растут, достигают максимума, незначительно снижаются и остаются постоянными до конца термообработки. Максимум обусловлен появлением в системе остаточных напряжений. Зависимости $\alpha = \alpha(t_{отв})$ и $T_c = T_c(t_{отв})$ описываются кривыми с насыщением. С ростом температуры отверждения индукционный период уменьшается, скорость достижения измеряемыми величинами установившихся значений растёт.

Следует отметить, что на начальной стадии отверждения (после индукционного периода) процесс отверждения происходит интенсивно, и несколько лишних минут могут заметно сказаться на результатах.

Список литературы:

1. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. Торус Пресс. 2018. 216 с.

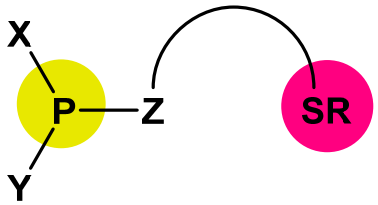
Доступные и модульные амидофосфито- и диамидофосфито-тиоэфирные хиральные лиганды в координации и металлокатализе

Гаврилов К.Н.[1], Зимарев В.С.[2], Чучелкин И.В.[1], Гулюкина Н.С.[1,2]
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань
2. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Амидофосфиты представляют собой «привилегированный» класс хиральных лигандов фосфитного типа, характеризующихся универсальностью, доступностью и высокой эффективностью в широком спектре каталитических процессов. Среди них особое место занимают производные различных TADDOLов (тетраарил-1,3-диосколано-4,5-диметанолов). Эти лиганды легко получаются из обоих энантиомеров винной кислоты, а широкое варьирование кетальной основы, арильных и аминных фрагментов делает возможной тонкую настройку их стерических и электронных параметров под потребности разнообразных асимметрических каталитических превращений.

В свою очередь, диамидофосфиты имеют существенные отличия от более распространенных фосфитов и амидофосфитов. Так, атомы азота с соответствующими радикалами являются более объемными заместителями при атоме фосфора, чем атомы кислорода. Кроме того, замена в первой координационной сфере атома фосфора атомов кислорода на атомы азота увеличивает электронную плотность на фосфоре. Диамидофосфиты имеют сбалансированные электронные характеристики, при этом включение атома фосфора в 1,3,2-диазафосфолидиновый или 1,3,2-диазафосфинановый цикл повышает устойчивость лиганда к окислению и гидролизу. Модульное строение диамидофосфитов позволяет широко варьировать заместители при атомах фосфора и (или) азота и тем самым тонко регулировать стерические и электронные параметры лиганда. Наличие асимметрического донорного атома фосфора способно существенно содействовать успешному переносу хиральности в каталитическом цикле, поскольку такой атом непосредственно связан с центральным атомом (ионом) – комплексообразователем и максимально приближен к координированному субстрату.

На примере последних достижений в области металлокатализа и его синтетических приложений показано, что введение в состав амидофосфитных или диамидофосфитных хиральных индукторов S-донорного центра открывает новые возможности. Определены некоторые направления будущих исследований в этой области.



X, Y = N; Z = O

X, Y = O; Z =N

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

Локальная неоднородность адсорбционных свойств наночастиц золота, никеля и платины

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

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии продемонстрирована локальная неоднородность адсорбционных свойств наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) по отношению к различным газам.

Установлено, что заполнение поверхности наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ хемосорбированным водородом начинается с интерфейса графит-золото и уже при экспозициях в H_2 200 Ленгмюр (Л) наблюдается область на поверхности наночастиц у границы графит-золото, заполненная водородом. С увеличением экспозиции до 2000 Л наночастицы полностью покрываются слоем хемосорбированного водорода. Экспозиция в O_2 наночастиц, предварительно покрытых хемосорбированным водородом, приводит к хемосорбции кислорода на поверхности частиц. Причем, с течением времени в условиях сверхвысокого вакуума из центральной области наночастиц происходит десорбция продуктов взаимодействия водорода и кислорода, в то время как в области интерфейса золото-графит десорбции адсорбированных продуктов взаимодействия водорода и кислорода не фиксируется. Такое различие локальных свойств областей наночастиц обусловлено разной энергией связи водорода с золотом в центральной и периферийной областях.

Для наночастиц платины, нанесенных на поверхность ВОПГ наблюдается сходное отличие свойств вершины наночастиц и интерфейса частица – подложка в процессах восстановления окисленной поверхности платины при взаимодействии с H_2 и CO. Установлено, что восстановление окисленных наночастиц платины молекулярным водородом и монооксидом углерода начинается с вершины наночастицы за счет меньшей прочности связи между платиной и кислородом на вершине частицы.

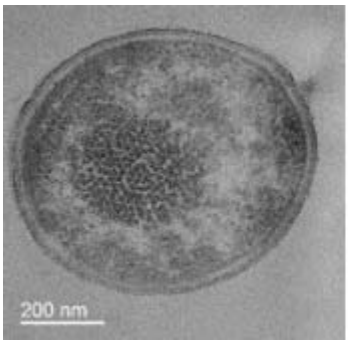
Для наночастиц никеля, нанесенных на поверхность ВОПГ, наблюдается в некотором смысле противоположная ситуация. Установлено, что уже после сравнительно небольшой экспозиции в кислороде (50 Л) в центральной области наночастицы, удаленной от интерфейса никель – графит формируется участок окисленной поверхности, в то время как область интерфейса остается полностью свободной от оксида. По нашему мнению такое различие в свойствах наночастиц никеля определяется перераспределением заряда в области интерфейса никель – ВОПГ, приводящим к блокированию процессов диссоциативной адсорбции кислорода в этой области.

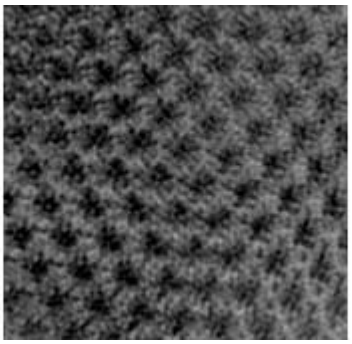
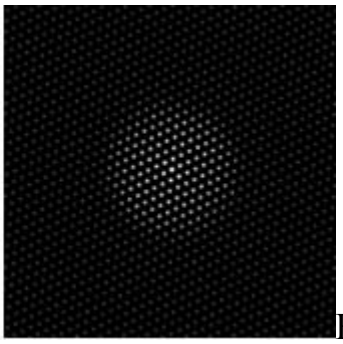
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20010)

Структурные изменения конденсированной ДНК в клетках Escherichia coli под воздействием 4-гексилрезоцина.

Генералова А. А.[1], Зайцев П. А.[2,1] , Моисеенко А. В.[2,1] , Лойко Н. Г.[3,1], Соколова О. С.[2], Крупянский Ю.Ф.[1]

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. Биологический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
3. ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва



В ответ на стресс клетки *Escherichia coli* включают наследственные стратегии адаптации, основанные на структурных, биохимических и генетических перестройках, позволяющие им выжить в неблагоприятных условиях [1]. 4-Гексилрезорцин является аналогом автоиндуктора анабиоза. Повышение его концентрации в клеточной культуре инициирует переход клеток в анабиотическое (метаболически неактивное) состояние, сильно напоминающее покоящееся состояние клеток, возникающее при стрессе голодания. Электронная микроскопия поперечных срезов выполнена на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). В ходе исследования было обнаружено, что образцы клеток претерпели значительные изменения. При внесении в культуру 4-гексилрезорцина в количестве 10^{-4} М, в клетке образовывалось упорядоченное состояние, похожее на нанокристаллическое, которое мы наблюдали для покоящихся клеток (Рис.2-4).

Рис. Клетка Escherichia coli под воздействием 4-гексилрезорцина 10^{-4}.

Работа выполнена в рамках Госзадания для ФИЦ ХФ РАН (№ Государственной регистрации 122040400089-6).

Литература:

[1] О.В.Бухарин, А.Л.Гинцбург, Ю.М.Романова, Г.И.Эль-Регистан. Механизмы выживания бактерий. // Медицина – 2005 г. – 367 с.

Влияние физико-химических процессов, индуцированных отжигом, на параметры контакта металл/InAlAs

Гензе И.Ю., Аксенов М.С., Чистохин И.Б., Дмитриев Д.В.
ИФП СО РАН, Новосибирск

Барьер Шоттки (БШ) металл/InAlAs является важным функциональным элементом, определяющим как характеристики работы, так и долговременную стабильность и надёжность СВЧ транзисторов и фотодетекторов микроволнового диапазона. В этой связи особое внимание уделяется созданию однородной границы раздела с воспроизводимыми параметрами (высота барьера φ_b, коэффициент идеальности n).

При создании БШ на основе InAlAs, использование Ti в качестве металлизации, за счёт хороших адгезионных свойств, получило широкое распространение. Типичное значение φ_b свежесформированных БШ составляет 0.65-0.7 эВ. При необходимости увеличения значений φ_b используются барьерные слои металлов с большей работой выхода (Pt, Ir, Pd). Вне зависимости от используемого состава металлизации, однородность распределения параметров ухудшается различными загрязнениями, кристаллическими дефектами, неравномерным легированием, слоем естественного оксида и наличием металлических зёрен. В этой связи для увеличения идентичности состава и структуры границы раздела, а также стабильности БШ с заданными параметрами, необходимой технологической операцией является отжиг. Однако, из-за нехватки экспериментальных данных отсутствует полное понимание физико-химических процессов, происходящих на границе раздела в результате температурного воздействия.

В данной работе изучена корреляция между барьерными параметрами, строением и химическим составом границы раздела Ti/InAlAs и Pt/InAlAs в зависимости от условий отжига в атмосфере формовочного газа (5% H2, 95% N2). Для определения влияния отжига на неоднородность БШ и особенности токопереноса в работе также изучены температурные (77-350 K) зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) БШ.

Проанализировав ВАХ, были определены условия отжига для увеличения значения φ_b по сравнению с исходным при сохранении n близком к единице (<1.1). Более длительные времена отжига позволяют дополнительно увеличивать φ_b в совокупности с увеличением n до значений >1.1. При этом, как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, начинается сегрегация атомов InAlAs, что выражается в образовании кластеров In и перемешивании As с Ti. Показано, что согласно модели Танга, при этом происходит уменьшение локальных неоднородных областей на границе раздела, тем самым улучшая гомогенность высоты барьера.

Сополимеризация бетулина с бутиллактаном: Влияние природы катализатора

Герман Д.Ю., Колобова Е.Н., Пестряков А.Н., Зиновьев А.Л., Горбунова А.
Томский политехнический университет, Томск

Бетулин это пентациклический тритерпеновый неароматический двухатомный спирт, встречающийся в природе – кора березы (до 30%) и проявляющий биологическую активность широкого спектра действия, и тем самым являющийся доступным строительным блоком для создания новых биосовместимых многофункциональных полимерных биоматериалов. В тоже время исследований, касающихся использования бетулина в качестве мономера для синтеза полимеров в литературе практически нет, при этом в большинстве представленных работ в качестве катализаторов используются оловоорганические соединения и пиридин, а в качестве сомономеров хлориды органических кислот, данные вещества являются токсичными, что приводит к дополнительным мерам предосторожности при их использовании, а следовательно и к дополнительным финансовым и ресурсным затратам. Соответственно, существует необходимость в разработке экологически и экономически выгодных методов получения сополимеров бетулина, исключающих использование токсичных соединений. Таким образом, целью настоящего исследования является сравнительный анализ каталитической активности системы (γ-Al_2O_3 + трет-бутилгидропероксид (TBHP)) и октоата олова в процессе поликонденсации бетулина с бутиллактатом.

Процесс поликонденсации бетулина с бутиллактатом проводили в расплаве при температуре 180 °C и атмосферном давлении в течение 24 часов. Количество катализатора составило 0,1 масс.%.

Максимальная средне-числовая молекулярная масса сополимера бетулина с бутиллактатом была получена при использовании каталитической системы (γ-Al_2O_3 + TBHP) и составила 6900 а.е.м. Несмотря на сравнительно высокую молекулярную массу (5500 а.е.м.) сополимера, полученного при использовании октоата олова, выход сополимера составил всего 5 %, при этом выход сополимера при использовании (γ-Al_2O_3 + TBHP) составил 90 %. При синтезе сополимера без катализатора и инициатора был получен мономер – лактат бетулина, а в случае использования γ-Al_2O_3 и TBHP по отдельности средне-числовая молекулярная масса сополимеров оказалась меньше, чем при комбинации γ-Al_2O_3 и TBHP. Таким образом, каталитическая система, состоящая из гамма-оксида алюминия и трет-бутилгидропероксида, может рассматриваться в качестве альтернативы токсичных оловоорганических катализаторов.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

Сложные оксиды $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ в реакции окисления CO

Голодухина С.В.[1], Либерман Е.Ю.[2], Арапова О.В.[3], Эллерт О.Г.[1], Егорышева А.В.[1]

1. ИОНХ РАН, Москва
2. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
3. ИНХС РАН, Москва

Соединения ряда $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (Ln=La-Sm), имеющие структуру розиаита, проявляют высокую активность в реакции окисления CO. Структура этих оксидов образована отрицательно заряженными слоями из соединенных гранями октаэдров $(Sb,Fe)O_6$ в плоскости [001] и ионами РЗЭ в октаэдрических пустотах между этими слоями. Монотонное увеличение температуры окисления CO с ростом порядкового номера Ln и уменьшением расстояния между слоями структуры, свидетельствует о схожести механизма реакции. Целью данного исследования стало изучение особенностей протекания каталитической реакции окисления CO на поверхности $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$.

Изучено влияние на каталитическую активность $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ метода синтеза и морфологии частиц. Показано, что наибольшую активность проявляют образцы с частицами квазисферической формы, полученные твердофазным методом или соосаждением с последующим отжигом. Наименьшую активность проявляет катализатор, синтезированный в расплаве солей, уменьшение активности которого обусловлено не возможным отравлением активных центров сульфатами, а большим вкладом плоскости [001] в поверхность образца.

Для образцов $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (Ln=Ce, Pr) показано, что до и после реакции $CO+O_2$ степень окисления Ce^{3+} и Pr^{3+} не меняется, а меняется соотношение катионов Sb и Fe в разных степенях окисления. Наиболее вероятно, на поверхности катализатора происходят процессы Sb^{3+} □ Sb^{5+} и Fe^{3+} □ Fe^{2+}. Участие ионов железа как активных центров подтверждается снижением активности при замещении Fe^{3+} на Ga^{3+}. Методом ИК-спектроскопии in situ показано, что реакция окисления CO на поверхности $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, Ln=La–Pr протекает с участием промежуточных комплексов карбонилов металлов. Установлены отличия протекания реакции в присутствии лантансодержащих образцов и образцов с другими РЗЭ.

В результате показано, что высокая каталитическая активность розиаитов $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (Ln=La-Sm) в реакции окисления CO обеспечивается благодаря окислительно-восстановительным процессам с участием ионов железа и сурьмы, а также благодаря образованию реакционноспособных промежуточных карбонильных соединений на поверхности катализатора. Предложен возможный механизм реакции.

Исследование анизотропной безызлучательной релаксации в возбужденном состоянии NADH методом поляризационной спектроскопии «накачка-зондирование» в растворах различной вязкости и полярности.

Горбунова И.А. [1], *Волков Д.А.* [1,2], *Сасин М.Э.* [1], *Васютинский О.С.* [1]
1. ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия
2. СПБПУ Петра Великого, Санкт Петербург, Россия

Изотропная и анизотропная релаксация возбужденных состояний биологических молекул в основном характеризуются процессами безызлучательной рекомбинации и переноса энергии, которые могут быть детально исследованы с субпикосекундным временным разрешением с помощью недавно разработанного метода «накачка-зондирование» с поляризационной чувствительностью [1, 2]. В данной работе представлены результаты исследования быстрой анизотропной релаксации и вращательной диффузии в первом электронно-возбужденном состоянии кофермента NADH в водных растворах спиртов различной концентрации: этанола, метанола и пропиленгликоля.

Используемый в данной работе экспериментальный метод подробно описан в нашей предыдущей публикации [2]. Кратко, метод основан на модуляции поляризации последовательности импульсов накачки на частоте 100 кГц с помощью фотоупругого модулятора с последующим выделением анизотропного вклада в интенсивность прошедшего через образец зондирующего пучка с помощью высокочувствительной балансной схемы детектирования, дифференциального интегратора и синхронного усилителя. В результате использования данной схемы эксперимента осуществляется регистрация сигналов линейного дихроизма в растворах биологических молекул с временным разрешением порядка 0.3 пс.

В результате анализа сигналов линейного дихроизма NADH в растворах были выделены два анизотропных процесса: быстрая анизотропная колебательная релаксация и вращательная диффузия. Было показано, что первый процесс обусловлен поворотом дипольного момента перехода при перестройки ядерной конфигурации NADH. При этом была обнаружена зависимость времени анизотропной колебательной релаксации τ_v и времени вращательной диффузии τ_r от концентрации этанола, метанола и пропиленгликоля в растворе. Мы предполагаем, что зависимость τ_v и τ_r от типа растворителя можно объяснить влиянием вязкости и полярности раствора на скорость безызлучательной релаксации в возбужденном состоянии NADH.

[1] I. Gorbunova, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 114. – №. 2. – С. 1017-1022.

[2] Gorbunova I. A. // Technical Physics Letters, – 2020. – Т. 46. – №. 2. – С. 18155-18168.

Компонентный анализ кинетики химической реакции по спектрам поглощения

Горячев Н.С.[1,2]

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

Оптические методы получили широкое распространение в физике, химии и биологии. Практическое удобство и доступность в использовании дало этому методу такое распространение. Один из наиболее признанных является измерение оптической плотности. Основным достоинством его является возможность измерение концентраций веществ в плоть до 10-7 М. В большинстве работ для определения концентраций используется оптическая плотность на одной (в лучшем случае двух) длине волны.

Использование всего спектра поглощения может существенно повысить результаты анализа. Кинетику спектров поглощения мы рассматриваем как совокупность спектров отдельных компонент химической реакции.

$$D(\lambda, t) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda)\, C_i(t) + D_0$$

где D(λ,t) – кинетика спектров поглощения, ε_i (λ) – экстинкция i-ой компоненты, C_i (t) – кинетика концентрации i-ой компоненты, D_0 – спектр растворителя. Для анализа спектров мы использовали метод главных компонент и сингулярное разложение. В результате анализа мы получаем данные о количестве стадий последовательной химической реакции и кинетические параметры. Использование этого подхода позволяет не только изучать спектры последовательных реакций, но и существенно повысить точность результатов, позволяя изучать системы даже в отсутствии данных об экстинкции промежуточных продуктов реакции.

Используя метод главных компонент для анализа кинетики спектров поглощения химической реакции, был проведен анализ аэробного распада железо-нитрозильного комплекса и определены основные стадии реакции. Получены константы скоростей химических реакций и спектры промежуточных продуктов.

Исследования выполнены в рамках госзадания (номер госрегистрации А19-119112590105-7.

Дегидрирование кумола в α-метилстирол на пористых керамических каталитических Re-W- и Fe-Cr-содержащих конвертерах

Грачев Д.Ю.[1], Федотов А.С.[1], Уваров В.И.[2], Цодиков М.В.[1]
1. ИНХС РАН, г. Москва
2. ИСМАН РАН, Московская область, г. Черноголовка

Последние годы во всём мире характеризуются значительным ростом исследований в области повышения эффективности традиционных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии, а также поиском новых подходов к созданию технологий их производства. Использование оригинальных пористых керамических каталитических конвертеров для дегидрирования кумола в α-метилстирол (АМС), являющимся востребованным сомономером для каучуковой промышленности, относится к одним из перспективных направлений развития основного органического синтеза.

Пористые керамические каталитические конвертеры получали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из высокодисперсных порошков на основе α-Al_2O_3 и модифицировали с использованием золь-гель метода плёночными каталитическими покрытиями, содержащими наноразмерные частицы Re-W и Fe-Cr.

В результате проведённых исследований было обнаружено, что конверсия кумола в процессе его дегидрирования на Re-W-содержащем конвертере при 600 ^oC и мольном соотношении H_2O:кумол = 14 составляет более 60 мол. %, выход АМС в этих условиях достигает ~ 27 мол. %, при его содержании в продуктах реакции ~ 37 мол. % и производительности по АМС ~ 6 г/(ч·$г_{акт.комп.}$), что в 20 раз превышает производительность традиционных железохромовых катализаторов. Каталитическая активность Fe-Cr конвертера ~ 1,4 раза ниже чем у образца допированного рением и вольфрамом. При этом за ~10 ч работы обоих конвертеров снижение их активности не наблюдалось, а зауглероженность поверхности не превышала 5 мас.%. С использованием современных прецизионных методов структурного анализа изучена эволюция структуры сформированных на поверхности конвертера наноразмерных активных компонентов.

Преимущество пористых каталитических конвертеров, представляющих собой ансамбль нанореакторов, по сравнению с традиционными насыпными катализаторами, заключается в улучшенном тепло- и массопереносе реагентов в каталитических каналах конвертера, за счёт их принудительной диффузии. Это создает предпосылки для разработки нового поколения малогабаритных химических реакторов «кассетного» типа.

Скрининг металл-органических координационных полимеров для разделения смесей гелия и азота

Гренев И.В.
НГУ, Новосибирск

В настоящее время гелий получают в основном из гелийсодержащего природного газа методом низкотемпературной конденсации. Энергоэффективной альтернативой низкотемпературного метода разделения являются технологии мембранного газоразделения и короткоцикловой адсорбции (КЦА). Одной из стадий процесса извлечения He из природного газа является стадия получения гелиевого концентрата, где основной задачей является разделение смеси He/N_2. Эффективность процесса на данной стадии во многом будут определять физические свойства используемых адсорбентов или материалов мембран.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) благодаря вариации органических и неорганических “строительных” элементов являются перспективными материалами для использования в задачах газоразделения. В данной работе проведен in silico скрининг 10143 структур МОКП для задачи адсорбционного и мембранного разделения He и N_2. С помощью методов Монте-Карло для большого канонического ансамбля и равновесной молекулярной динамики были рассчитаны константы Генри, величины адсорбции при различных давлениях и температурах и коэффициенты диффузии для смеси He и N_2. Из данных величин были определены адсорбционные, диффузионные и мембранные селективности, а также мембранные проницаемости. В работе рассмотрен ряд моделей процессов газоразделения He и N_2, включающий процессы вакуумной КЦА, напорной КЦА, КЦА с нагревной регенерацией адсорбента и мембранного разделения. В результате скрининга определен диапазон структурных параметров материалов, соответствующий наиболее эффективным адсорбентам. Для всех рассмотренных моделей процессов газоразделения определены по 5 наиболее перспективных структур. Полученные результаты для наиболее перспективных МОКП сопоставлены с метриками для цеолитных материалов, а в случае с мембранным разделением, результаты также сопоставлены с “верхней границей” для полимерных мембран. Полученные результаты могут служить базисом для дальнейшего поиска и синтеза перспективных материалов для задачи селективного разделения гелия и азота.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60087.

Новый адсорбционный метод для исследования размещения гетероатомов в структуре цеолитоподобных материалов

Гренев И.В., Шаманаева И.А., Гаврилов В.Ю.
ИК СО РАН, Новосибирск

Цеолитоподобные материалы благодаря разнообразию структурных типов и возможности изоморфного замещения в структуру гетероатомов являются перспективными как для использования в качестве носителей катализаторов, так и непосредственно в качестве кислотно-основных катализаторов. Комплексное понимание закономерностей размещения гетероатомов в структуре таких материалов необходимо для регулирования их кислотных свойств под конкретные каталитические процессы.

Адсорбционные методы могут стать полезным инструментом для получения информации о распределении гетероатомов непосредственно внутри кристаллического объема, так как изменение химического состава стенок микропор существенно сказывается на адсорбционных свойствах. В данной работе был разработан уникальный подход на основе комбинирования экспериментальных данных по адсорбции N_2 и H_2 при 77 K. Данный подход был опробован на ряде образцов SAPO-11 с различной концентрацией Si и позволил установить предельную концентрацию изоморфно замещенного Si в структуре [1]. С помощью расчетных методов рассмотрены модели «одиночного» размещения 1, 2 и 3 атомов Si, а также модель «островка» размером в 5 атомов Si на элементарную ячейку. Для структур «одиночного» и «островкового» размещения методом Монте-Карло были рассчитаны константы Генри адсорбции H_2. Показано, что только механизм замещения SM2 ($P \rightarrow Si+H^+$) влияет на константу Генри. Комбинирование экспериментальных данных с результатами молекулярного моделирования позволило решить обратную задачу по определению количества Si, замещенного по механизму SM2, для ряда образцов SAPO-11.

Авторами показана принципиальная возможность использования предлагаемого подхода для исследования других гетероатом содержащих алюмофосфатов и алюмосиликатных цеолитов.

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

Литература

1.Grenev I.V., Klimkin N.D., Shamanaeva I.A., Shubin A.A., Chetyrin I.A., Gavrilov V.Yu. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, V. 328, 111503.

Ag- и Au-катализаторы жидкофазного окисления бетулина: Различия и сходства в каталитических и физико-химических свойствах

Григорьева А.Р.[1], Колобова Е.Н.[1], Пестряков А.Н.[1], Mäki-Arvela P.[2] , Murzin D.Yu.[2]

1. Томский политехнический университет, Томск
2. Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University, Turku, Finland

Оксопроизводные бетулина демонстрируют широкий спектр биологической активности. Данные соединения получают экстракцией из растительного сырья или полусинтетическим методом окисления бетулина токсичными хром-, марганец-, хлорсодержащими соединениями. Данные методы непригодны для масштабного получения оксопроизводных бетулина и имеют множество недостатков. Более экологичным и экономичным является каталитический метод получения с использованием гетерогенных катализаторов на основе нанесенных наночастиц (НЧ) золота или серебра. Настоящее исследование посвящено выявлению общих закономерностей и различий в физико-химических и каталитических свойствах Ag- и Au-катализаторов жидкофазного окисления бетулина.

На основе комплексного сравнительного исследования были выявлены следующие общие закономерности: 1) наиболее подходящими носителями как для НЧ Au, так и НЧ Ag являются гамма оксид алюминия и бемит; 2) наиболее подходящий метод приготовления и предварительная обработка катализаторов – метод контролируемого осаждения и восстановительная предобработка; 3) реакция жидкофазного окисления бетулина на Ag- и Au-катализаторах является структурно-чувствительной реакцией, требующей определенного размера НЧ Au и Ag, а именно 3 нм; 3) конверсия бетулина, выход продуктов и сходимость материального баланса – близки. К основным различиям можно отнести: 1) селективность, которая в случае Au-катализаторов зависит от условий процесса, а в случае Ag-катализаторов не зависит и основным продуктом реакции является бетулоновый альдегид; 2) скорость реакции в случае Au-содержащих катализаторов не зависит от концентрации O_2 в газе-реактанте, а в случае серебросодержащих зависит – обусловлено свойствами металла; 3) причины дезактивации: в случае Au катализаторов основной причиной является сильная адсорбция бетулина и/или его продуктов, а в случае Ag-содержащих дезактивация имеет комплексный характер – уменьшение доли металлического Ag, увеличение размера НЧ Ag и сильная адсорбция бетулина и/или его продуктов на поверхности катализатора.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

Влияние ориентации молекулы CO на восстановление окисленных наночастиц Ni

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

Известно, что взаимная ориентация молекул реагентов может оказывать значительное влияние на результаты их взаимодействия. Целью работы состояла в выявлении влияния ориентации молекул CO на процессы взаимодействия с нанесенными окисленными наночастицами никеля.

Эксперименты выполняли на сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов в которой не превышает $2 \cdot 10^{-10}$ торр) с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), Оже-электронного спектрометра, масс-спектрометра и другого оборудования. Для синтеза наночастиц на поверхность графита наносили водный раствор $Ni(NO_3)_2$ с концентрацией металла $2.5 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Высушенная подложка прокаливалась в течение 28–30 ч при температуре около 700 К в условиях сверхвысокого вакуума. В результате на подложке сформировались окисленные полусферические наночастицы диаметром 2-3 нм.

Для определения ориентационных эффектов в рабочую камеру напускали сверхчистый монооксид углерода с одновременной подачей потенциала на образец, φ = -5 или +5 В относительно потенциала земли. Давление газа составляло $1 \cdot 10^{-6}$ торр, температура - T = 300 К, экспозиция - 2000 Ленгмюр (1 Ленгмюр = $1 \cdot 10^{-6}$ торр × с). Мониторинг состояния наночастиц и его изменения после экспозиции в CO осуществляли методом сканирующей туннельной спектроскопии по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) наноконтакта СТМ, включающих эти частицы. В результате экспериментальных исследований установлено, что:

- при φ = –5 В наночастицы никеля сохраняют слой поверхностного оксида;
- при φ =+5 В окисленные наночастицы никеля восстановливаются.

Полученные результаты противоречат данными о взаимодействии CO с окисленными наночастицами меди [1], где показано, что восстановление оксида меди происходило только при потенциале образца φ= –5 В, т.е. при ориентации молекулы CO углеродным атомом к оксиду меди. Однако, для молекулы CO предпочтительным местом адсорбции на оксиде NiO оказывается заряженный положительно атом никеля – N^{2+}. В этом случае молекула CO связывается с оксидом через отрицательно заряженный атом кислорода. Таким образом, выгодная для адсорбции и дальнейшего взаимодействия ориентация молекулы CO достигается при потенциале образца φ_2 = +5 В относительно потенциала земли. Квантово-химическое моделирование подтвердило выводы экспериментальной части работы.

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

1. Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Grishin M.V., Shub B.R. Nanomaterials **2021**, 11(2), 279.

Композитная платформа на основе моно-ионного комплекса Er^{3+} и магнитных микрочастиц PrDyFeCoB

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

Моно-ионные магниты (SIM), проявляющие медленную релаксацию электронных спинов, являются перспективными мельчайшими элементами хранилищ данных сверхвысокой плотности [1]. Большое количество SIM проявляют релаксацию только во внешнем магнитном поле (индуцируемые полем SIM). В работе создана композитная магнитная платформа (рис.1а) на основе микрочастиц PrDyFeCoB и индуцируемого полем комплекса Er [2], в которой ферромагнитная матрица PrDyFeCoB за счет высокой остаточной намагниченности выступает в качестве источника внутреннего магнитного поля, способствующего наблюдению магнитной релаксации в комплексах Er^{3+} [2].

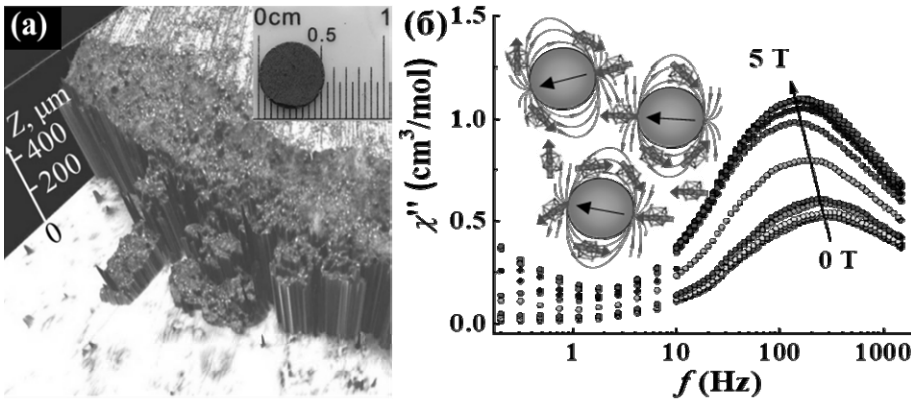


Рис.1. (а) Оптическое 3D-изображение композитной магнитной платформы. (б) Частотные зависимости мнимой χ'' части магнитной восприимчивости композитной магнитной платформы в нулевом внешнем магнитном поле. На вставках схематично показаны комплексы Er и микрочастицы PrDyFeCoB.

В композитной магнитной платформе в отсутствии внешнего поля ($H = 0$) наблюдается четкая магнитная релаксация в виде максимума на кривой χ`` (рис.1б). Внутреннее магнитное поле массива микрочастиц PrDyFeCoB зависит от намагниченности микрочастиц и может варьироваться в диапазоне 0 – 7 kOe, что достаточно для поддержания медленной магнитной релаксации в комплексах, помещенных между микрочастицами.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8 и проекта РФФИ 20-33-90256 «Аспиранты».

Список литературы:

[1] E. Dvoretskaya, et al., J. Phys. Chem. Solids, 157, 110210 (2021).
[2] T.A. Bazhenova, et al., Magnetochemistry, 6, 60 (2020).

Биоразлагаемые композиты на основе полилактида и крахмала

Демина В.А.[1,2], *Крашенинников С.В.*[2], *Седуш Н.Г.*[1,2], *Чвалун С.Н.*[1,2]
1. ИСПМ РАН, Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

В настоящее время проблема накопления в окружающей среде не разлагаемых полимерных отходов актуальна как никогда. Существует два пути решения данной проблемы. Первый – это введение в не разлагаемый полимер добавок, инициирующих разложение, при этом образуются полимерные микрогранулы, так что данный метод является скорее способом отсрочки проблемы накопления мусора. Другой способ – это разработка биоразлагаемых полимерных материалов. Создание композитов с наполнителями природного происхождения уменьшит стоимость конечного материала. Использование полисахаридов, таких как крахмал, в качестве наполнителя улучшает биоразлагаемость полилактида. Поскольку свойства композиционного материала существенно зависят от условий получения композита, то исследование влияния технологических параметров процесса получения, а также вида и концентрации наполнителя природного происхождения на структуру и свойства биоразлагаемых композиционных материалов является предметом дальнейшего рассмотрения.

Методом смешения в расплаве были созданы композиционные материалы на основе полилактида и крахмала со степенями наполнения от 3 до 50%. Оптимизируя методику смешения удалось добиться равномерного распределения крахмала по всему объему, при этом из данных электронной микроскопии видно, что крахмал не изменяет своей формы и размера даже при 50% наполнении. Однако вокруг частиц крахмала наблюдаются воздушные полости. . Прочность при испытаниях на разрыв уменьшается с увеличением доли наполнителя, что говорит о том, что наполнитель выступает в роли дефектов. Деформация остается практически неизменной.

Для увеличения пластичности композиционных материалов были использованы пластификаторы, такие как поликапролактон, поли(D,L-лактид), а также сополимер L-лактида с капролактоном. Механические испытания не показали существенной разницы между используемыми пластификаторами. Модуль Юнга уменьшается при использовании пластификаторов, а прочность несколько выше. При этом заметного увеличения деформации не наблюдается при содержании крахмала 30% и ниже, а при более высоких степенях наполнения введение платификатора уменьшает негативный эффект наполнителя.

Введение азота в состав поверхности оксида алюминия для повышения термической стабильности нанесенных наночастиц металлов

Дмитрачков А.М., Нартова А.В., Квон Р.И., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.
ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Разработка эффективных гетерогенных катализаторов требует детального изучения особенностей взаимодействия реакционной смеси как с активным компонентом, так и с носителем. Оксид алюминия является одним из распространенных носителей катализатора, поиск путей модификации которого для улучшения катализаторов, изготовленных на его основе, очень перспективен для практического применения.

В данной работе предложены процедуры введения азота в состав оксида алюминия обработкой в NO с образованием оксинитрида алюминия состава $N_xAl_yO_z$ для модельной тонкой пленки AlOx, сформированной на поверхности поликристаллической фольги сплава FeCrAl [1,2], и пористого носителя γ-Al_2O_3. В случае модельного носителя $N_xAl_yO_y$/FCA показано, что количество азота, вводимого в пленку, контролируется давлением NO во время прогрева образца при 670°C. Полученные системы стабильны при нагревании в вакууме до 700°C. В случае пористого γ-Al_2O_3 было показано, что обработка в потоке NO как исходного носителя, так и катализаторов Pt/Al_2O_3 приводит к введению азота в состав поверхностного слоя гранул носителя.

Исследование термической стабильности золотых наночастиц с размером менее 3 нм на носителях AlOx/FCA и N-AlOx/FCA показало, что процесс спекания золота на немодифицированном носителе начинается при 300°C, в то время как для модифицированного модельного катализатора при 400°C.

В ходе работы показана возможность введения азота в состав носителей и катализаторов на основе оксида алюминия обработкой в NO, а также показано, что данная модификация способствует повышению стабильности нанесенных частиц активного компонента по отношению к термическому спеканию.

[1] Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V. Appl. Surf. Sci. 566, 150631-7 (2021).
[2] Nartova A.V., Kvon R.I., Makarov E.M., Bukhtiyarov V.I. Mendeleev Communication. 28(6), 601-602 (2018).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Прогнозная оценка влияния выхода детонационных наноалмазов в зависимости от их элементного состава

Долматов В.Ю.[1], Озерин А.Н.[2], Эйдельман Е.Д.[3,4], Дорохов А.О.[5]

1. ФГУП «СКТБ «Технолог»
2. ИСПМ РАН
3. ФТИ им. Иоффе
4. ФГБОУ ВО СПХФУ
5. Завод «Пластмасс»

Детонационное превращение взрывчатого вещества (ВВ) в настоящий момент, и в будущем тоже, невозможно описать простой и конкретной зависимостью, тем более и процесс получения ДНА – одномоментно и параллельно идут множество реакций в плазме зоны химических реакций, температура плазмы очень велика – 3500 – 4000 К, давление 25-30 ГПа, ширина зоны химических реакций ~ 0,6 мм, а время процесса составляет 0,1 – 0,3 мкс. Окислитель (кислород молекул ВВ) во фронте детонационной волны и до плоскости Чепмена-Жуге взаимодействует с горючим (углерод и водород в молекулах ВВ), создавая необходимые Р,Т- условия для коагуляции нанокапель «лишнего» углерода в зоне химических реакций. Выходя за пределы плоскости Чепмена-Жуге эти нанокапли сливаются в более крупные и при остывании, в зависимости от Р,Т-условий кристаллизуются в виде наноалмазов или аморфизуются.

В данной работе, для прогнозной оценки можно использовать только самые простые и очевидные данные – массовое содержание всех элементов – углерода, водорода, азота и кислорода в молекулах углеродосодержащих индивидуальных и смесевых ВВ общей формулы $C_aH_bN_cO_d$.

Куполообразная зависимость выхода ДНА от содержания углерода в ВВ определяет то количество углерода (23-34 % мас.) в комбинации с кислородом, которого необходимо и достаточно для получения приемлемого выхода наноалмаза (более 5% мас. от массы ВВ). Водород (1,5 – 3,0 %), как и часть сгоревшего углерода, является горючим для кислорода ВВ для выделения дополнительного количества энергии, обеспечивающей необходимые Р, Т – условия в ЗХР. Количество окислителя (кислорода) имеет свой оптимум (42-46 % мас.) для обеспечения нужного количества энергии в ЗХР, достаточной для обеспечения нужных Р, Т – условий для образования праструктуры ДНА в ЗХР.

Азот считается инертным элементом для взрывных процессов, однако, отчетливо выраженная куполообразная зависимость выхода ДНА от его содержания в ВВ (23 – 31 % мас.) показывает, что это – не так. Более того, аномально большое количество азота в кристаллитах ДНА (~ 2,5 % мас.) подтверждает это.

Для получение приемлемого выхода в промышленных условиях более 5 % мас. необходимо, чтобы одновременно были соблюдены следующие условия: содержание водорода в ВВ составляло ~ 1,5 – 3,0 % мас., углерода ~

23 – 34 % мас., азота ~ 23 – 31 % мас. и кислорода ~ 42 – 46 % мас. Зависимость сугубо эмпирическая, однако очень простая и удобная в работе.

Оптимальное содержание ДНА в АШ – от 45 до 71 % мас. достигается при наличии в молекулах ВВ углерода от 26 до 31 % мас.

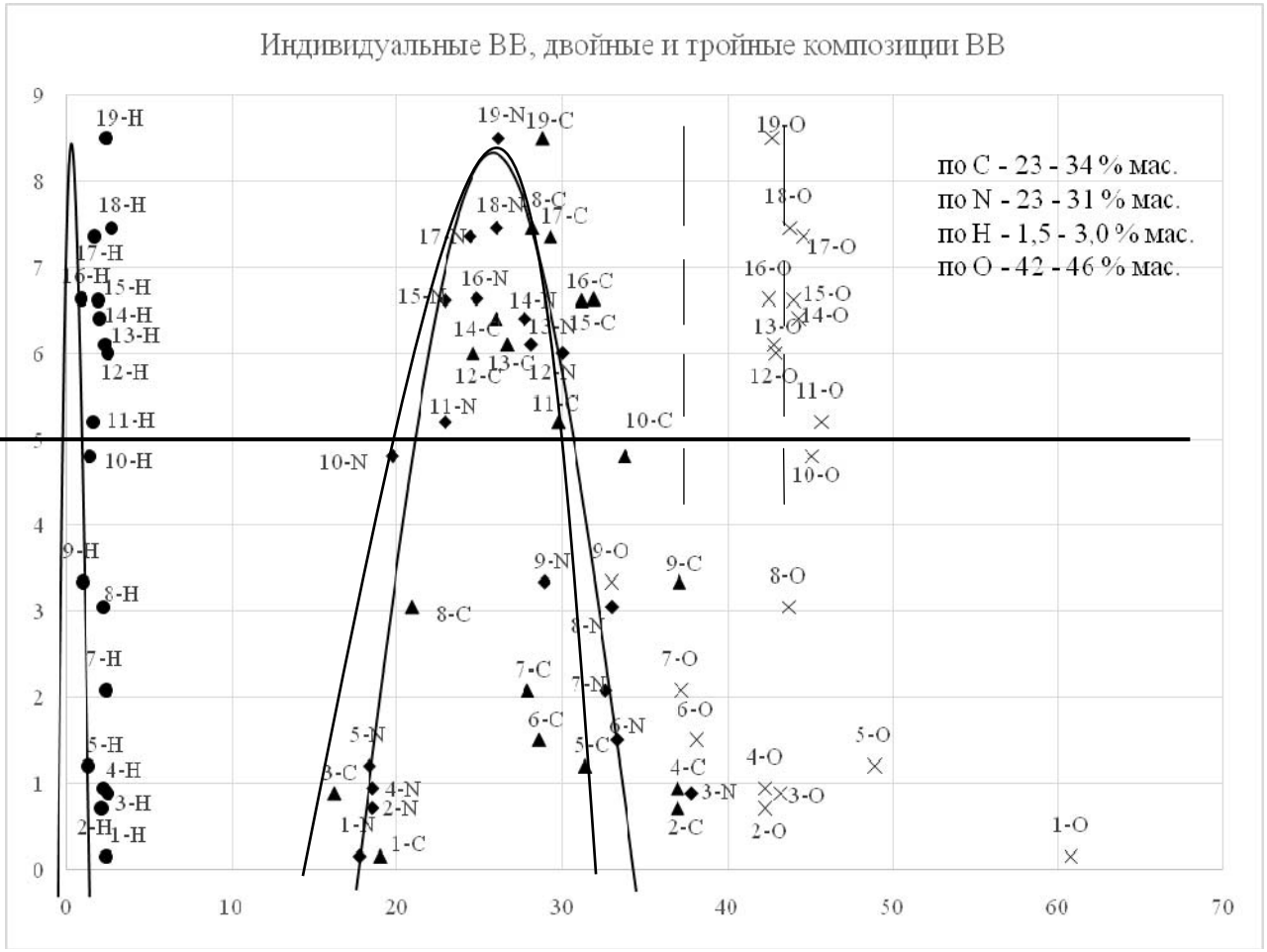


Рис. 1. Зависимость выхода ДНА от содержания углерода, водорода, азота и кислорода в молекулах ВВ.

Дескриптор химической активности на примере адсорбции водорода на поверхности золотых наноструктур

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

На примере реакций поверхностной адсорбции атомного и молекулярного водорода на поверхности золотой наночастицы было проведено исследование параметров, описывающих ее каталитическую активность (дескрипторов). Целью работы было определения универсального и простого дескриптора, позволяющего не только оценить, но и предсказать реакционную способность поверхности.

Для расчетов использовались программные пакеты Quantum Espresso для DFT-моделирования, DL_POLY для молекулярно-динамических расчетов, а также среды ASE, OVITO для постобработки данных. На основании полученных результатов был предложен простой дескриптор химической активности адсорбции H, основанный на электронной плотности поверхности Au в модифицированной модели погруженного атома (MEAM). Установлено, что рассчитанные в DFT энергии адсорбции и диссоциации H и H_2 коррелируют с электронной плотностью MEAM атомов Au. На основании полученных зависимостей энергии адсорбции и барьеров диссоциации от электронной плотности MEAM были проведены оценки реакционной способности поверхности плавленых Au наночастиц диаметром 2–10 нм. Установлено, что предложенный дескриптор предсказывает изменение активности наночастиц при изменении морфологии поверхности. При диаметрах <4.2 нм для Au наночастиц ожидается резкое увеличение активности.

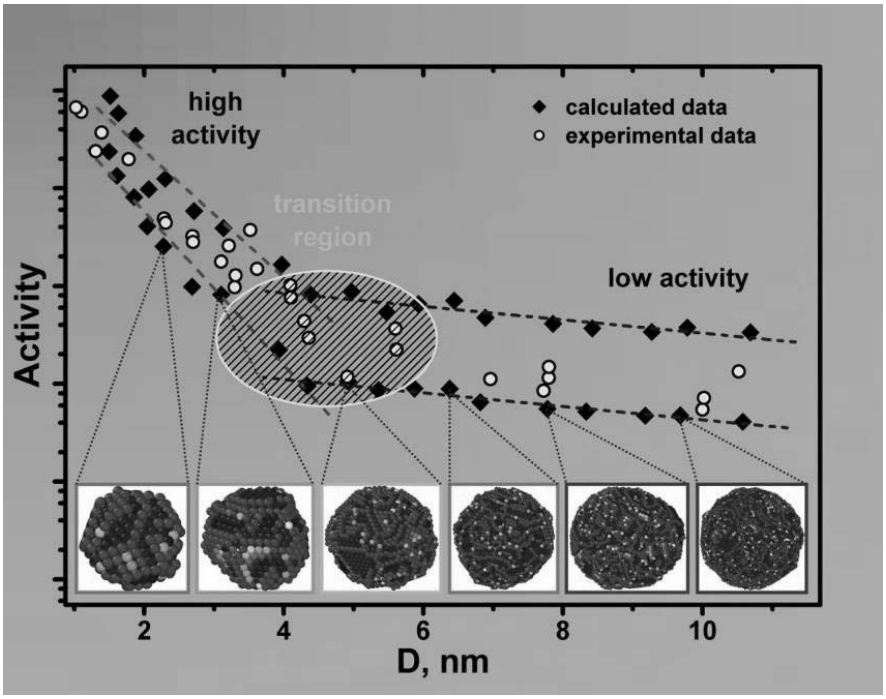


Рис. 1. Зависимость активности плавленых наночастиц золота от их диаметра.

Динамика возбужденных состояний интермедиатов криге CH_3CHOO

Дьяков Ю.А.[1,2], Адамсон С.О.[1], Ванг П.К.[2,3,4], Голубков М.Г.[1]

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва
2. Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань
3. Факультет аэронавтики и астронавтики Национального университета Ченг Кунг, Тайнань, Тайвань
4. Факультет науки об атмосфере, Тайваньский национальный университет, Тайбэй, Тайвань

Карбонилоксиды, или интермедиаты Криге, играют важную роль во многих физико-химических процессах, происходящих в атмосфере Земли. Основной источник их происхождения – взаимодействие озона с ненасыщенными углеводородами, которые, в свою очередь, в виде частиц сажи и других антропогенных загрязнителей в большом количестве попадают в атмосферу. Благодаря наличию химически активной функциональной группы C-O-O, обладающей бирадикальными свойствами, данные соединения легко вступают в реакции с другими компонентами атмосферы, способствуя образованию OH- и CH_3-радикалов, токсичных соединений азота и различных кислот. Ранее рассматривались реакции, протекающие в приповерхностном слое Земли – при высоком давлении и влажности. Процессы же, протекающие в верхней атмосфере – мезосфере и ионосфере, были изучены слабо. В данной работе рассмотрены фотохимические процессы, протекающие в молекулах интермедиатов Криге CH_3CHOO при фотонном, ударном или другом способе их возбуждения на вышележащий электронный уровень. Предполагается, что реакции протекают в сильно разреженной атмосфере с большим уровнем ультрафиолетового излучения и других источников возбуждения. Показано, что электронно-возбужденные молекулы при релаксации сильно изменяют свою геометрию, быстро достигая точки конического пересечения с нижележащими электронными уровнями, и в конечном итоге легко релаксируют в основное электронное состояние. Ппоказано, что оба известных изомера этой молекулы, *syn*-CH_3CHOO и *anti*-CH_3CHOO, образуются с одинаковой вероятностью, в то время как ранее считалось, что в атмосфере может присутствовать только *syn*-форма. Данная работа позволяет значительно расширить наши представления о возможных физико-химических реакциях в верхней атмосфере.

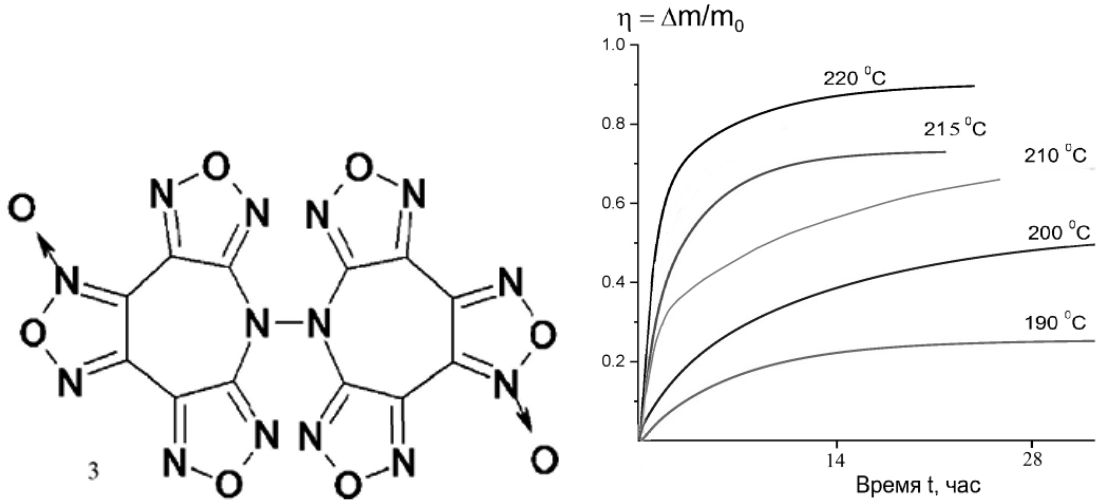
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер темы 122040500060–4), а также при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Тайваня (гранты MOST 109-2111-M-001-001 и MOST 110-2111-M-001-005) и проекта поддержки высшего образования университета Ченг Кунг Министерством образования Тайваня.

Полихроматическая кинетика термических превращений высокоэнергетических полиазотистых соединений в вакууме

Дубовицкий В.А.[1], Волкова Н.Н.[1], Заславский Г.Е.[1], Тихонов Д.А.[2], Шевяков Д.С.[2], Яновский Л.С.[1,3]

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
3. МАИ (исследовательский национальный университет), г. Москва

Исследованы кинетические закономерности потери массы при термических превращениях высокоэнергетического полиазотистого соединения 1,1'-диоксид-7,7'-бис(трисфуразан [3,4-b:3,4'-d:3",4"-f] азепина).



Кинетические кривые относительного уменьшения массы при термических превращениях азепина в вакууме.

Термогравиметрический анализ выполнен на автоматических электронных вакуумных весах АТВ-14 при остаточном давлении 0.13 Па. Показано, что экспериментальные данные описываются полихроматической моделью, содержащей функцию распределения параметров реакций. Здесь достаточно учесть распределение по энергии активации для реакций первого порядка и обратная задача сводится к численному решению интегрального уравнения первого рода относительно монотонной функции распределения. Для ее устойчивого решения использован метод оптимальных интегральных представлений (В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак // ВМС, 2005, т.47, №1, с.121). Восстановленная функция распределения содержит фрагменты непрерывного и дискретного спектра, вносящие близкий вклад в процессы потери массы. Полихроматизм можно объяснить так: в вакууме при нагревании азепина идут параллельные процессы - сублимация, выделение газов за счет разложения и полимеризация азепина и твердых продуктов его разложения. При более высоких температурах почти весь азепин успевает сублимироваться и только частично разложиться.

Работа выполнена по теме гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119120690042-9.

Композиты на основе синергетически взаимодействующих углеродных наноструктур

Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Рухов А.В., Буракова Е.А., Арестов А.Н.
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

При совместном присутствии различных углеродных наноматериалов (УНМ), например углеродных нанотрубок (УНТ) и графена, зачастую проявляется эффект взаимного усиления действия на физико-механические и электрофизические свойства полимерных композитов. Данный факт позволяет предполагать формирование на основе УНМ гибридных структур, качественно отличающихся от исходных материалов. При этом тип формирующейся в объеме полимера пространственной сетки может быть различным в зависимости от объемно-массовых соотношений исходных компонентов, вида и степени функционализации УНТ и графена, а также способа их введения в матрицу.

В рамках данной работы на основании результатов моделирования систем «цилиндрические УНТ - эпоксидная смола ЭД-20 (ЭС)», «конические УНТ - ЭС», «графеновые нанопластинки (ГНП) - ЭС», «УНТ - ГНП - ЭС» методами молекулярной динамики установлены механизмы взаимодействия наномодификаторов с макромолекулами полимерной матрицы. Показано, что макромолекула ЭС (в данном случае, диглицидилового полиэфира дифенилолпропана) адсорбируется на поверхности УНМ не произвольно, а в соответствии с правилом «отгибания» мест прививки карбоксильных групп.

Исследованы характеристики экспериментальных образцов гибридных материалов, полученных посредством различных способов компактирования УНТ и ГНП, а также УНТ и оксида графена (ОГ). Использованы методы ИК- и рамановской спектроскопии, электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, ТГ/ДСК-анализа и др.

Эпоксидные композиты сформированы посредством введения в матрицу как предварительно компактированных гибридных материалов, так и смесей УНТ-ГНП и УНТ-ОГ без предварительной подготовки с последующим отверждением. Определены физико-механические свойства и электропроводность полученных экспериментальных образцов. Установлено, что оксид графена в ряде случаев выступает в качестве стабилизатора дисперсий УНТ в эпоксидной смоле, способствуя снижению размеров агломератов. Показано влияние соотношения исходных компонентов, способа подготовки и введения гибридных УНМ в матрицу на проявление эффекта синергизма в составе композитов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-01072).

К вопросу о точности методов DFT в расчетах активационных характеристик каталитического аллилирования норборнадиена

Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С.
ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва

В последнее время все больше работ посвящается изучению реакции аллилирования норборнадиена (НБД) в присутствии металлокомплексных катализаторов [1], приводящей к различным карбоциклическим продуктам (рис. 1). Пост-экспериментальное теоретическое моделирование [2] методом *DFT-PBE/L11* позволило детализировать механизм данной реакции. При этом дискуссионным остается вопрос достоверности используемой методики расчета, поскольку полученные величины активационных барьеров оказались заметно завышенными ($\Delta G^{\neq}_{298}$ > 30 ккал/моль). Целью работы было изучение влияния базисного набора и типа обменно-корреляционного функционала на активационные и структурные характеристики интермедиатов и переходных состояний, отвечающих критическим точкам энергетических профилей Pd-катализируемого аллилирования норборнадиена.

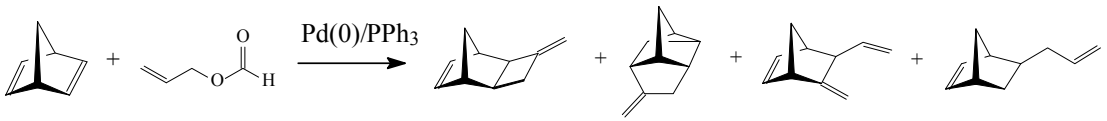


Рис. 1. Основные продукты взаимодействия НБД и аллилформиата.

Расчеты проведены в рамках скалярно-релятивистского приближения с использованием базисных наборов L1, L11, L2, def2-SVP, def2-TZVP, def2-QZVPP и функционалов *BLYP, OLYP, PBE, BP86, B3LYP, PBE0, B97, ωB97X*. Согласно расчетам, расширение базисного набора существенно не сказывается на величине $\Delta G^{\neq}_{298}$ маршрутов образования продуктов аллилирования. Переход от *GGA*-функционалов к гибридным приводит к еще большему увеличению значений $\Delta G^{\neq}_{298}$ (на ~2 ккал/моль). Дисперсионная поправка Гримме (D3) для GGA или гибридных функционалов приводит к сильному занижению величины $\Delta G^{\neq}_{298}$ (на ~10 ккал/моль). Промежуточные значения $\Delta G^{\neq}_{298}$ были получены с помощью *LRC*-функционала *ωB97X-D3*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РТУ МИРЭА (грант «Для молодых ученых»)

[1] Дураков С.А., Мельников П.В., Марцинкевич Е.М., Смирнова А.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. Т. 70 (1). С. 113-121.
[2] Шамсиев Р.С., Егиазарян К.Т., Флид В.Р. // Изв. АН. Сер. Хим. 2022. Т. 71 (5). С. 905-914.

Разделяющая поверхность на границе раздела кубических фаз ограниченной формы

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

Впервые исследована форма разделяющей поверхности на границе кубических ограниченных фаз бинарного состава. Для этого сформулирован подход, позволяющий привлечь модель решеточного газа (МРГ), которая ранее активно применялась для сферических жидких капель в объеме, к описанию аналогичных систем, содержащих плотные фазы кубической формы. Изучены два типа переходной области: 1) переходная область между расслаивающимися кубическими фазами (содержащими компоненты A и B и малую долю вакансий V) и ее насыщенным паром для расчета поверхностного натяжения (ПН), 2) переходная область между расслаивающимися кубическими фазами твердого раствора α (с преимущественным содержанием компонента A) и твердого раствора β (с преимущественным содержанием компонента B) для расчета межфазного натяжения (МН). Процессы расслаивания рассмотрены в квазихимическом приближении с учетом прямых корреляций между компонентами системы.

Размерные эффекты моделируются заданием границ кубической фазы фиксированного размера, что меняет характер распределения компонентов системы в переходных областях по сравнению с их распределением в объеме фазы, делая общую систему неоднородной.

Разработана методика расчета ПН и МН для двух указанных типов границ соответственно с учетом различной формы реперной поверхности по двум вариантам: 1) формы куба со стенками, координаты которых совпадают с эквимолекулярными поверхностями в центре граней кубической фазы, 2) формы куба со сглаженными вершинами, что учитывает локальное положение эквимолекулярной поверхности в вершинах кубической фазы согласно радиальному распределению частиц в данных областях относительно центра кубической фазы.

Получено, что уменьшение размера кубической фазы приводит к уменьшению ПН и МН, а детальный учет формы реперной границы (второй вариант формы границы) дает более высокие значения ПН и МН по сравнению с более грубыми оценками формы границы между фазами (первый вариант формы границы).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

Моделирование равновесной формы малой капли на открытой поверхности

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

В условиях химического равновесия вещества форма малой капли на открытой поверхности и ее поверхностное натяжение (ПН) зависят от свойств трех фаз: твердой подложки, жидкой капли и ее насыщенного пара, находящихся в паро-жидкостном равновесии. Сформулированы критерии на организацию расчетов в области трехфазного контакта твердое – жидкость – пар для моделирования равновесной формы капли на открытой поверхности и исследованы размерные эффекты ее ПН.

Переходная область межфазной границы жидкость – пар малой капли на твердой подложке представляет собой сложную неоднородную систему, в которой плотность вещества меняется в переходной области между паром и жидкостью как перпендикулярно подложке, так и вдоль нее в зависимости от размера капли и потенциала подложки. От получаемых молекулярных распределений вещества между каплей и ее насыщенным паром зависят локальные значения кривизны капли и ПН.

Расчеты проведены на базе модели решеточного газа (МРГ) в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса.

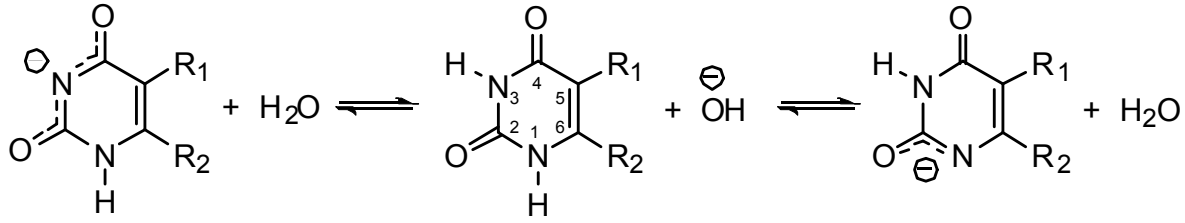
Использовалась методика расчета ПН, ранее разработанная для мениска флюида в щелевидных порах с помощью МРГ, которая находится в строгом соответствии с термодинамическим определением, данным 140 лет назад Гиббсом для любой кривизны границы. МРГ обеспечивает расчет распределений молекул в распределенной модели переходной области границы раздела фаз. Состояние сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга – Ли, а внутри переходной области равновесной малой капли на каждом локальном участке дополнительно накладываются условия химического, теплового и механического равновесий.

Построены распределения плотности вещества флюида как перпендикулярно подложке, так и вдоль нее в зависимости от размера капли и потенциала подложки. По распределениям плотности флюида получены локальные значения ПН капли.

Спектрально-люминесцентный метод определения констант диссоциации производных урацила в водных растворах

Иванов С.П., Остахов С.С., Ахияров А.А.,Каюмова Р.Р., Абдрахимова Г.С., Хурсан С.Л.
УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

Зависимость спектров флюоресценции (FL) некоторых органических люминофоров от pH среды может быть основой метода измерения pK_a [1]. Урацил и его производные также обладают флюоресценцией [2], а высокая чувствительность FL метода может быть перспективна при изучении кислотно-основного равновесия при недостаточной растворимости урацила при его малом содержании в исследуемом растворе, что важно, например, при исследовании таутомерных превращений в урацилах. Ранее использование FL спектрального анализа позволило нам впервые экспериментально обнаружить люминесценцию редких таутомеров противоопухолевого препарата 5-фторурацила (**FU**) в водных растворах [3], а также зарегистрировать спектры FL анионов **FU** **AN3** и **AN1** [4]. Подобные изменения спектрально-люминесцентных параметров при различных pH возможны и для других урацилов.



AN3 **AN1**

В этой связи целью настоящей работы является оценка возможности использования FL метода для исследования кислотно-основного равновесия и определения pK_a в водных растворах для ряда биологически активных производных урацила.

На примере тимина и 5-фторурацила отработана методика спектрально-люминесцентного отпределения pK_a производных урацила в водных растворах. С использованием данной методики определены pK_a 5- и 6-аминоурацилов, а также барбитуровой кислоты.

[1] Parker C.A., Photoluminescence of solutions. Amsterdam, London, New York: Elsevier Pub. Co. 1968 pp. 544.
[2] Gustavsson T., et al. // J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 607-619.
[3] Ostakhov S.S., et al. // J. Phys. Chem. A 123 (2019) 7956-7964.
[4] Ostakhov S.S., et al. // High Energy Chemistry 51 (2017) 108-112

Параметры ударных волн и фрагментов оболочки при исследовании разрыва сосуда высокого давления с помощью конической ударной трубы

Иванцов А.Н., Медведев С.П., Андержанов Э.К., Тереза А.М., Хомик С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Газонаполненные сосуды и резервуары под давлением широко используются в различных сферах промышленности и транспорта. В результате нерасчетного режима рабочего процесса или при внешнем механическом воздействии может произойти разрыв оболочки сосуда высокого давления (СВД). В такой аварийной ситуации персонал и окружающие объекты подвергаются воздействию ударных волн (УВ) и высокоскоростных фрагментов оболочки. В [1] продемонстрирована эффективность конической ударной трубы (КУТ) для воспроизведения ударной волны, формирующейся при разрыве сферического СВД. В КУТ обычно используются разрывные мембраны из металлической фольги. Целью данной работы является определение параметров УВ и высокоскоростных фрагментов мембраны, которые моделируют элемент оболочки сферического СВД.

Эксперименты проведены в вертикально расположенной конической ударной трубе КУТ-38 с углом раствора 38^{o}. Камера высокого давления КУТ заполнялась толкающим газом – азотом или гелием. Разрывные мембраны изготавливались из медной или алюминиевой фольги толщиной 0.1 – 0.3 мм. Давление разрыва составляло 0.67МПа – 2.3МПа Параметры ударных волн измерялись с помощью пьезоэлектрических датчиков давления. Процесс вылета фрагментов мембраны регистрировался с помощью высокоскоростной видеокамеры Mikrotron-1362. Представление параметров УВ в безразмерных координатах выявило ряд особенностей, в частности, оказалось, что избыточное давление на фронте УВ при разрыве мембраны без образования фрагмента выше, чем с фрагментом в 1.3 – 2 раза для гелия и в 1.2 – 1.6 раза для азота. Полученные безразмерные зависимости полезны при оценке возможности моделирования фугасного действия при разрыве СВД по величине тротилового эквивалента.

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

1. *Медведев С.П., Иванцов А.Н., Михайлин А.И., Сильников М.В., Тереза А.М., Хомик С.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 3.

Исследование образования критических повреждений ДНК в клетках глиобластомы человека

Игнатов М.А.[1,2], Блохина Т.М.[1,2], Яшкина Е.И.[1,2] ,Федотов Ю.А.[1,2], Воробьева Н.Ю.[1,2], Осипов А.Н.[1,2]

1.ФИЦ ХФ РАН, Москва

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

Глиобластома, или астроцитома IV степени по классификации ВОЗ, является наиболее смертельным первичным раком мозга, обнаруженным у людей. Большинство глиобластом быстро проявляются de novo, без обнаружения предшествующих поражений.Глиобластома состоит из слабо дифференцированныхастроцитов, в ней есть очаги некроза и участки сосудистой пролиферации.Характерной особенностью этого образования является беспорядочное расположение клеток, полиморфизм ядер клеток и обширный перифокальный отек.Поскольку для лечения глиобластомы человека в основном применяется лучевая терапия, повышенная радиорезистенность клетокданной опухолии способы ее снижения, представляют значительный интерес. Целью исследований было сравнительное исследование образования критических повреждений ДНК (двунитевых разрывов (ДР)) в культивируемых клетках глиобластомы человека, различающихся по статусу p53 и PTEN.Длявыполненияцелибыловзятотриразличныхклеточныхлинии U-251 (GOFmut-p53 / mut-PTEN), LN-229 (TFPmut-p53 / wt-PTEN), U-87 (TFPwt-p53 / mut-PTEN)

Культуры клеток глиобластомычеловекавысаживали по 50000 клеток на чашку Петри диаметром 35 мм.Далее, их подвергали облучению в трех дозах – 0.2, 0.5 и 1 Гр. Клетки ГБМ облучали однократными дозами рентгеновского излучения при комнатной температуре с использованием рентгеновского облучателя (РУСТ-М1).Клетки на покровных стеклах фиксировали 4% параформальдегидом в PBS. Стекла инкубировали в течение 1 ч, в темноте при комнатной температуре с первичными кроличьими моноклональными антителами против γH2AX и первичными мышиными моноклональными антителами против 53BP1. Далее, стекла промыли PBS и инкубировали в течение 1 ч в темноте при комнатной температуре со вторичными кроличьими Alexa 555 и мышиными Alexa 488 антителами, разбавленный 1:1200 в PBS (pH 7,4), содержащий 1% BSA. Для окраски ядер и для предотвращения выцветания под действием света, заключали препараты в среду ProLongGoldmediumwith DAPI. Клетки визуализировали с помощью люминесцентного микроскопа NikonEclipseNi-U (Nikon). Фокусы в ядрах клеток подсчитывались с помощью программы DARFI (https://github.com/varnivey/darfi).Статистический анализ полученных данных проводился с помощью программы EXCEL 10. Вычислялись среднее арифметическое, стандартная ошибка среднего. Различия между группами считались достоверными при $p < 0,05$.

В результате проведенных исследований было показано, что клетки ГБМ человека (клеточные линии U-251, LN-229 и U-87) имеют схожие характеристики образования радиационно-индуцированных ДР ДНК. Показано статистически значимое возрастание количества ДР ДНК с увеличением дозы во всех линиях. Статистически значимых различий между количественным выходом ДР ДНК во всех исследованных клеточных не было обнаружено.Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод, что статус p53 и PTEN не является критическим для образования ДР ДНК клеток глиобластомы. Необходим поиск других молекулярных механизмов, определяющих радиорезистентность клеток глиобластомы человека.

Окислительная конденсация метана в присутствии перовскитоподобных титанатов стронция

Исупова Л.А., Иванова Ю.А., Павлова С.Н., Горкуша А. С.
Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

Наиболее перспективной технологией прямой переработки метана является получение этилена по реакции окислительной конденсации метана (ОКМ), практическая реализация которой зависит как от эффективности (активности и стабильности) используемых в процессе ОКМ катализаторов, так и от общей технологической схемы организации процесса. Поэтому поиск и разработка высокоактивных и стабильных катализаторов процесса ОКМ остается актуальной задачей. Катализаторы на основе перовскитоподобных оксидов представляют особый интерес, поскольку проявляют высокую активность в реакции ОКМ и благодаря особенностям кристаллической структуры характеризуются высокой устойчивостью к действию температуры и реакционной среды. Активность оксидных катализаторов в процессе ОКМ определяется природой активных форм кислорода, обеспечивающих активацию метана, и кислотно-основными свойствами поверхности, влияющими на регенерацию активных центров поверхности.

В работе изучено влияние состава $SrTiO_3$, Sr_2TiO_4, Sr_3TiO_5, Sr_4TiO_6 и условий приготовления Sr_2TiO_4 на каталитическую активность перовскитоподобных оксидов в процессе ОКМ. Установлено, что наибольшей активностью характеризуется титанат стронция Sr_2TiO_4 со структурой слоистого перовскита и соотношением Sr:Ti=2:1. Показано более высокое содержание стронция на поверхности катализаторов относительно стехиометрического и существенное влияние условий приготовления (использовали метод осаждения, полимерно-солевых композиций, механохимический), а также природы исходных реагентов (при механохимическом методе синтеза) на соотношение катионов стронция и титана на поверхности Sr_2TiO_4, соотношение кислорода в слоях SrO и перовскита $O_{ox}/O_{per.}$ и каталитическую активность. Достигнутая максимальная активность (конверсия 25,6 % и выход С2 15,5 % при 900 ^oC) и высокая стабильность при длительных испытаниях установлены для образца, полученного механохимическим синтезом из карбоната стронция и оксида титана благодаря оптимальному соотношению Sr/Ti=2,47, O_o/O_p =1.44 и содержанию гидроксилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН проект АААА-А21-121011490008-3.

Контроль величины магнитокалорического эффекта в многослойных структурах

Кашин С.Н.[1,2], Коплак О.В.[1]
1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

В гетероструктурах различия параметров решетки подложки и чередующихся слоев металлов неизбежно приводят к механическим напряжениям на интерфейсе, которые могут вызывать смещение температуры фазового перехода и соответственно оказывать свое влияние на величину магнитокалорического эффекта (МКЭ) и величину охлаждающей можности (*RCP)*. Рассмотрено влияние микронапряжений в гетероструктурахW/Gd/W/MgO, путем варьирования толщины слоя Gd (t = 100 нм, 300 нм) и ориентации подложки MgO. Кристаллическаяструктура слоев подтверждена методом рентгеновской дифракции. Изменение ориентации подложки MgO и толщины слоя Gd приводило к уширению дифракционных линий вследствие возникновения микронапряжений на межфазной границе (рис. 1). При этом температура фазового перехода 2-го рода оставалась постоянной и равнойT_c = 293 K для всех исследуемых образцов.

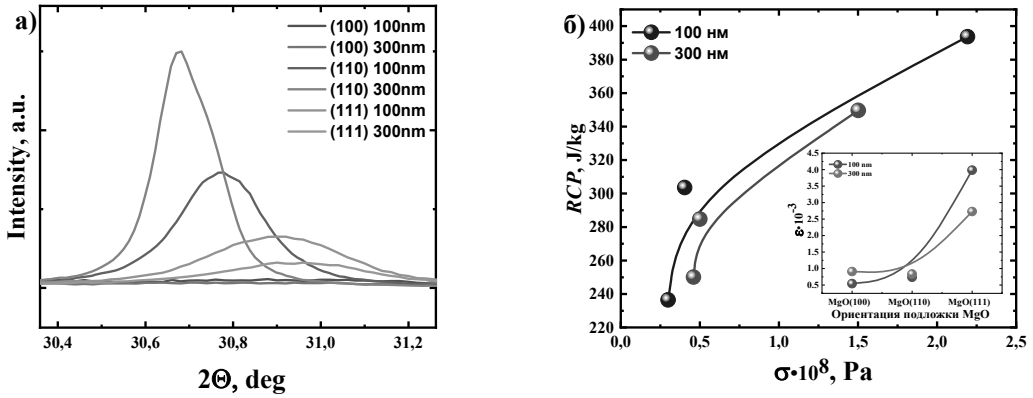


Рис.1.а) Уширение дифракционных линий рефлекса Gd (002); б) зависимости охлаждающей мощности (RCP) при изменении значений внутренних напряжений (σ) для образцов с толщиной слоя Gd t = 100 нм и 300 нм и разной ориентации подложки MgO. На вставке зависимостьвозникающих микронапряжений от ориентации подложки MgO.

Для образцас толщиной слояGd*t* = 100 нм и ориентацией MgO (111)*RCP*достигает 393.7 Дж/кг, что близко к значению для объемного Gd (~ 400 Дж/кг). В работе обсуждается взаимосвязь изменения магнитных и структурных характеристик в гетероструктурах на основе гадолиния.

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

Полимерные натрий-ионные мембраны Нафион для пост-литиевых источников тока

Каюмов Р.Р.[1], Крупина А.А.[1,2], Нечаев Г.В.[1], Шмыглева Л.В.[1]
1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. МФТИ, Долгопрудный

В связи с расширением рынка электроники и спросом на источники питания в настоящее время стоит вопрос разработки натрий-ионных аккумуляторов, как альтернативы литиевым, и подходящих электролитов, обладающих высокой проводимостью в широком интервале температур, а также электрохимической и термической стабильностью. Целью данной работы было изучение влияния условий насыщения мембраны Нафион-115 смесями апротонных растворителей этиленкарбонат (ЭК) – сульфолан (СЛ) на ее физико-химические и электротранспортные свойства.

Насыщение полимерной мембраны смесью ЭК-СЛ осуществлялась при разных температурах (40, 60 и 80 °С). Ионные проводимости для пластифицированных мембран составляет 10^{-4} См/см при комнатной температуре. Мембраны, содержащие в своем составе от 40 до 70 масс.% ЭК не претерпевают фазового перехода во всей исследуемой области температур от +70°С до -60°С. Ионная проводимость мембран при температуре – 40°С составляет 10^{-6} См/см, что на несколько порядков выше, чем для литиевого коммерческого аккумулятора, использующие жидкие электролиты.

Таблица 1 – Характеристики мембраны, насыщенной составом ЭК:СЛ 50:50 масс.%

Насыщение при	$+\Delta m$, %	σ, См/см при 30 °С	σ, См/см при -40 °С
40 °С	42.3	$7.43 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$
60 °С	55.8	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$2.39 \cdot 10^{-6}$
80 °С	75.9	$2.17 \cdot 10^{-4}$	$7.26 \cdot 10^{-6}$

В докладе будут обобщены данные ИК-спектроскопии, импедансометрии, гравиметрии, температурного синхронного термического анализа, а также, результаты возможности практического применения исследуемых полимерных электролитов в прототипах натрий-ионного аккумулятора.

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

Полимерные нанокомпозиты на основе наночастиц палладия

Кириллов В.Е.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Сегодня во всем мире исследуются способы получения наноматериалов со специальными свойствами. Большинство материалов представляют собой полимерные композиты с наноразмерными наполнителями. Введение наночастиц в полимерную матрицу может увеличить относительную диэлектрическую проницаемость, что имеет решающее значение для устройств хранения энергии. Одним из перспективных металлов для этих целей является палладий. Палладий поглощает большие количества водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении, что делает систему гидрида палладия перспективным материалом для хранения водорода [1]. Материалы с палладием могут быть использованы не только в устройствах хранения водорода, но и в других областях применения, например, в катализе.

В работе были получены и исследованы палладийсодержащие нанокомпозиты на основе полиэтилена. Синтез осуществляли путем термического разложения диацетата палладия при 300 $^{\circ}$C. В результате была получена серия образцов с процентным содержанием металла в полиэтиленовой матрице от 1 до 20 мас. %.

Методом электронной микроскопии показано, что полученные материалы содержат наночастицы палладия со средним диаметром 6.5 нм. Рентгеноструктурным анализом установлено, что полученные наночастицы имеют фазы металлического палладия (Pd) и оксида палладия (Pd_2O_3). Продемонстрировано, что с уменьшением содержания металла в полимерной матрице средний размер наночастиц уменьшается с 7 до 6 нм, координационное число палладия также уменьшается с 7 до 5,7.

Введение наночастиц палладия в матрицу полиэтилена высокого давления приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также к уменьшению объемного удельного сопротивления и магнитной восприимчивости. Для этого соотношения установлена зависимость от концентрации. Сильно выраженная частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствует о механизме медленной поляризации, который может быть обусловлен неоднородностью состава наночастиц типа «ядро-оболочка».

Ссылки на литературу:

1. Suzana A.F. et al. Structure of a seeded palladium nanoparticle and its dynamics during the hydride phase transformation // Communications Chemistry. Nature Publishing Group, 2021. Vol. 4, № 1. P. 1–8.

Механизмы безбарьерной реорганизации водных наноструктур

Киров М.В.
Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, г. Тюмень

На протяжении многих лет интерес к изучению свойств воды и льда нисколько не ослабевает. Важной особенностью сетки водородных связей в жидкой воде и во льду является ее изменчивость. Однако картина механизмов молекулярной переориентации, а также переноса протонов по водородным связям, все еще далека от завершения. Полиэдрические кластеры, а также другие водные наноструктуры правильной формы, очень удобны для теоретического анализа свойств сетки водородных связей. В этих системах, как и в обычном гексагональном льду, число конфигураций, отличающихся лишь расположением атомов водорода (протонов) на водородных связях, огромно и экспоненциально увеличивается с ростом числа молекул. Обычно внимание исследователей привлекают наиболее стабильные конфигурации, которые чаще всего наблюдаются в экспериментах. Однако, на наш взгляд, самые нестабильные протонные конфигурации наноструктур также представляют несомненный интерес. Для теоретического исследования водные полиэдры примечательны тем, что объяснение относительной стабильности протонных конфигураций может быть дано в рамках довольно простой дискретной модели. Согласно этой модели самые нестабильные конфигурации (как и самые стабильные) обладают особыми топологическими свойствами, которые значительно упрощают теоретический анализ.

Доклад посвящен, в частности, изложению результатов исследования структурной стабильности наиболее слабосвязанных конфигураций кластеров воды в виде полостей газовых гидратов D и T, а также в форме многогранника Кельвина. В ходе локальной геометрической оптимизации с гибким поляризуемым потенциалом AMOEBA были обнаружены согласованные молекулярные переориентации, приводящие к смещению протонов вдоль водородных связей. При этом сама форма полиэдров не изменялась. Изучены различные варианты такой реорганизации и дано физическое объяснение механизма согласованной переориентации молекул. Локальная оптимизация означает отсутствие потенциальных барьеров в ходе структурной перестройки, поэтому механизм переноса заряда является безбарьерным. Вторая часть доклада посвящена обсуждению механизмов безбарьерных структурных перестроек другого рода, при которых неожиданным образом водные наноструктуры переходят от одной правильной формы к другой. Полученные результаты компьютерного моделирования показывают возможность безбарьерного переноса заряда по водородным связям, а также демонстрируют высокий потенциал самоорганизации водных наноструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00092).

Поглощение серосодержащих соединений путем добавки мрамора при фильтрационном горении модельных систем, содержащих сульфиды или сульфаты металлов

Кислов В.М., Шамин И.Г., Пилипенко Е.Н, Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Салганская М.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Согласно действующим экологическим требованиям использование топлив, содержащих серу, без применения современных методов нейтрализации образующихся при горении кислых газов (H_2S, SO_2) недопустимо. Требования по чистоте промышленных выбросов постоянно ужесточаются, поэтому ведется активная разработка новых и совершенствование имеющихся методов улавливания серы.

Цель работы – исследование поглощения серы в виде сульфидов и сульфатов при фильтрационном горении путем добавки к топливу мрамора ($CaCO_3$). Объектом исследования являлись модельные смеси, состоящие из древесного угля с серосодержащими добавками (FeS или $CuSO_4$) и негорючего материала: химически инертного сапфира (Al_2O_3) или способного реагировать с соединениями серы мрамора ($CaCO_3$). Частицы используемых материалов имели размер 2-5 мм. Составы смесей соответствовал формированию двух характерных тепловых режимов фильтрационного горения: нормальной и инверсной структурам волн горения.

Эксперименты показали, что при фильтрационном горении смесей с добавками и сульфидов, и сульфатов замена химически инертного негорючего компонента (сапфира) на мрамор приводит к снижению скорости и температуры горения (примерно на 150-200 ^oC), повышению содержания CO_2 и снижению концентрации CO и H_2 в газообразных продуктах.

Доля серы, перешедшей в твердые продукты сгорания, при замене сапфира на мрамор увеличивается. Наиболее эффективно добавки мрамора связывают серу, находящуюся в топливе в сульфидной форме: добавка 50% мрамора позволяет поглотить 72% серы, а добавка 90% мрамора – 85% серы. Поглощение соединений серы, образующихся при горении с добавкой сульфатов, значительно хуже. Добавка 50 и 85% мрамора к топливу, содержащему серу в виде $CuSO_4$, позволяют поглотить только 15 и 31% серы, соответственно.

Измерения элементного состава используемых материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ИПХФ РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Получение горючего газа с низким содержанием смол при сверхадиабатической газификации древесины

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

Биомасса рассматривается как перспективный источник для получения энергии и химических продуктов, но в исходном виде древесина мало пригодна для промышленного использования. Более перспективным является превращение ее в газообразные продукты, например, путем её газификации с последующей очисткой от содержащихся в них смолы.

Целью данной работы является исследование способов получения бессмольного газа путем окислительной конверсии продуктов газификации древесины как в исходном виде, так и пропитанную катализатором (K_2CO_3).

В лабораторном кварцевом реакторе диаметром 45 мм проведены эксперименты по конверсии в спутном потоке предварительно перемешанных продуктов газификации сосновой древесины (как в исходном виде, так и пропитанная катализатором – K_2CO_3) с воздухом.

Установлено, что конверсия продуктов некаталитической газификации древесины, содержащих газообразные продукты с теплотой сгорания примерно 2.5 МДж/м^3 с высоким содержанием смол (более 0.3 кг/м^3), позволяет за счет энергии парциального окисления смол эффективно преобразовать в горючий газ примерно 85% смол и увеличить теплоту сгорания газообразных продуктов до 4.2 МДж/м^3.

Добавка к древесине до 27% K_2CO_3 в качестве катализатора существенно снижает температуру и меняет состав продуктов газификации: выход смолы снижается примерно на 90%, выход газообразных продуктов увеличивается и меняется их состав (содержание CO несколько снижается, H_2 – линейно увеличивается), а в твердых продуктах сгорания появляется недогоревший углерод. Теплота сгорания газообразных продуктов при этом практически не меняется. Процесс чувствителен к изменению давления: увеличение давления примерно на 0.5 атм (50 кПа) приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и снижению содержания в них горючих компонентов.

Воздушная конверсия продуктов каталитической газификации древесины с содержанием смолы 0.125 кг/м^3 и менее показала, что энергии парциального окисления смол недостаточно для достижения температуры, обеспечивающей высокие скорости реакции конверсии, поэтому приходится подавать избыточное количество воздуха, частично сжигая содержащиеся в газообразных продуктах H_2 (в первую очередь) и CO.

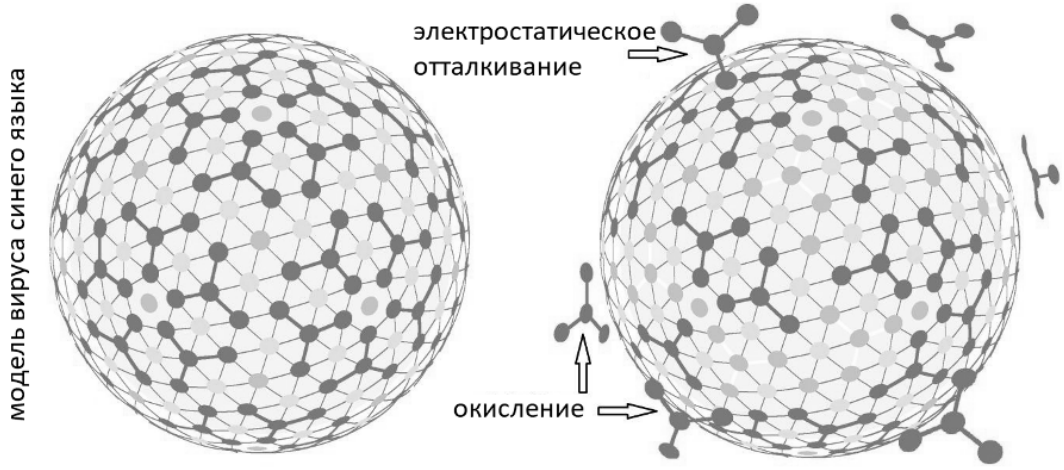
Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Многооболочечные вирусы: структура и физико-химические особенности инфицирования

Коневцова О.В.,[1] Рошаль Д.С.,[1] Рошаль С.Б.,[1] Подгорник Р.[2]
1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону
2. Китайская академия наук, Пекин

Понимание структурной организации и самосборки вирусных оболочек (капсидов) имеет принципиальное значение для разработки новых противовирусных стратегий. Лежащая в основе современной структурной вирусологии модель Каспара и Клуга [1]. не в состоянии описать все существующие вирусные оболочки. Большинство известных многооболочечных вирусов имеют внутреннюю оболочку, состоящую из 120 белков и внешние оболочки, состоящие из тримеров. Такие капсиды запрещены моделью Каспара и Клуга.

В докладе на примере вируса возбудителя катаральной лихорадки овец будут рассмотрены скрытая симметрия и особенности устройства многооболочечных вирусов. Будет продемонстрировано, что энергетическая выгодность образования внутренней оболочки связана с решением проблемы Таммеса, а близость к потере устойчивости внешней оболочки капсида рассматриваемого вируса - с процессом инфицирования. При инфицировании часть тримеров внешней оболочки отделяются, а оставшиеся тримеры увеличиваются в размере. Оба процесса могут воспроизводиться in vitro путем повышения кислотности среды. Проведенный нами физико-химический анализ показывает, что такое отделение происходит в результате существенного увеличения электростатического отталкивания при повышении кислотности исходно нейтральной среды [2].



Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00105).

1. Caspar, D. L. D., Klug, A.(1962) *Cold Spring Harbor Symp.Quant.Biol.*,**27**,1.
2. Konevtsova, O. V., Roshal, D. S., Podgornik, R., & Rochal, S. B. (2019). *Soft Matter*, 15(38):7663-7671.

Развитие методов МРТ визуализации реакторов гетерогенного каталитического гидрирования в газе с использованием параводорода

Кононенко Е.С.[1,2], Святова А.И.[1,2], Сковпин И.В.[1,3], Ковтунова Л.М.[1,2,3], Коптюг И.В.[1]

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

Методы магнитно-резонансной томографии (МРТ) могут применяться для operando исследований гетерогенных каталитических процессов с участием газов. Визуализация пространственного распределения реагентов и продуктов реакции с помощью МРТ дает более детальное понимание эффективности работы гетерогенных реакторов. Однако, несмотря на широкий спектр возможностей, существует ряд сложностей при проведении таких экспериментов. В частности, спиновая плотность газов на три порядка ниже, чем в конденсированной фазе, что существенно снижает интенсивность сигнала ЯМР. Это ограничение можно преодолеть, используя методы гиперполяризации, например, индуцированную параводородом поляризацию ядер (ИППЯ). В то же время антифазный вид сигнала, характерный для ИППЯ в сильных магнитных полях, невыгоден для МРТ экспериментов из-за возможной взаимной компенсации положительной и отрицательной частей таких сигналов.

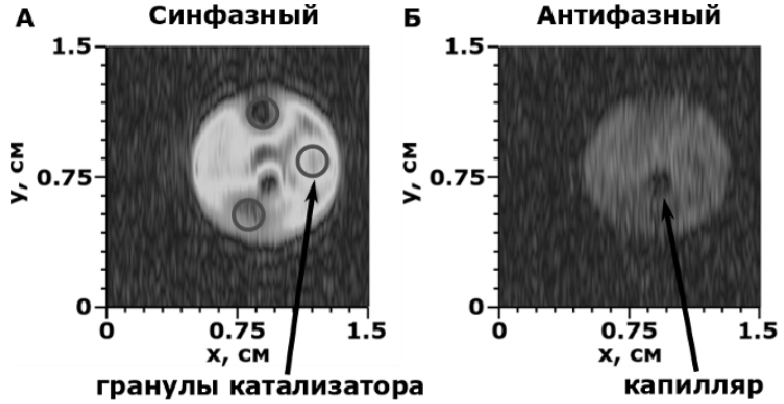


Рис. 1. Визуализация слоя трехмерного МРТ изображения, полученная с использованием синфазного сигнала (А) и антифазного сигнала (Б).

В рамках данного исследования было показано, что использование импульсной последовательности, переводящей антифазную намагниченность к синфазному виду, позволяет добиться 10-кратного усиления отношения сигнал/шум для 3М МРТ изображений гиперполяризованного пропана. Такой подход впервые был реализован при исследовании гетерогенного объекта и позволил визуализировать положение каталитически активных гранул в модельном реакторе на трехмерном МРТ изображении (Рис. 1 А), что имеет большое значение для дальнейшего исследования реальных реакторов.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-29-10003_мк).

Пиролиз устойчивых субстратов в синтез-газ и углеводороды, под воздействием микроволнового излучения в присутствии наноразмерных кобальтсодержащих систем

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

В последнее время все большее внимание уделяется работам по превращению высокоустойчивых органических субстратов в плазменно- каталитическом режиме, инициируемого микроволновым излучением (МВИ). Наиболее интересными высокоустойчивыми субстратами в настоящее время являются продукты нефтепереработки – мазут и гудрон, а также отход целлюлозно-бумажных и биохимических производств – лигнин.

Воздействие микроволнового излучения вызывает поляризацию и переполяризацию молекул облучаемого вещества, которое способно поглощает МВИ. При протекании вышеуказанных процессов наблюдается преобразование электрической в тепловую энергию. Следует отметить, что мазут, гудрон и лигнин практически не поглощают микроволновое излучение, поэтому одной из основных задач в данном направлении является разработка каталитических систем, обладающих высокой способностью к поглощению микроволнового излучения и стимулирующих эффективное превращение сырья.

В настоящей работе представлен оригинальный подход к углекислотному риформингу лигнина, модифицированного ацетилацетонатом кобальта (II), с последующим использованием кобальт содержащего углеродного остатка в качестве катализатора превращения мазута при стимулировании микроволновым облучением. Показано, что сочетание двух процессов, стимулированных микроволновым излучением, позволяет за достаточно короткое время протекания экспериментов получить синтез-газ и широкий набор углеводородов, являющихся важными продуктами нефтехимии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-12006 (ННИО_а)

Создание гибридных органо-неорганических нанокомпозиционных полимерных материалов пониженной горючести на основе полиэтилена высокой плотности и наночастиц гидроксида алюминия

Копнов А.Ю., Чаплыгин Д.К., Шпольвинд Н.А., Ярышева А.Ю., Долгова А.А., Аржакова О.В.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Создание гибридных нанокомпозиционных материалов, способных не поддерживать горение и распространение пламени, представляет собой актуальное направление современного материаловедения, что обусловлено необходимостью получения новых доступных огнестойких полимерных материалов, безопасных как для человека, так и для окружающей среды.

Разработаны методы создания гибридных органо-неорганических нанокомпозиционных полимерных материалов пониженной горючести на основе частично кристаллического полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и экологически безопасного антипирена гидроксида алюминия, диспергированного в полимерной матрице до наноразмерного состояния. Мезопористые полимерные матрицы получали при деформировании пленок ПЭВП при комнатной температуре в присутствии физически активной жидкой среды по механизму межкристаллитного крейзинга. В качестве прекурсоров для введения в мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП и формирования гидроксида алюминия при последующем *in situ* гидролизе использовали неорганические соли-кристаллогидраты алюминия (хлориды, нитраты). Предложены методы введения неорганических компонентов в мезопористые полимерные матрицы из насыщенных спиртовых растворов как при силовом, так и при пассивном влажном импрегнировании. Показано, что оптимальными условиями для проведения *in situ* гидролиза солей алюминия в мезопорах ПЭВП как микрореакторах является использование в качестве щелочной среды водных растворов аммиака. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в результате щелочного гидролиза солей алюминия происходит формирование наночастиц гидроксида алюминия, равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы со средним размером 14-20 нм. Показано, что нанокомпозиционные полимерные материалы с низким содержанием высокодисперсного гидроксида алюминия (не более 30 вес.%) обладают пониженной горючестью и высокими механическими характеристиками на уровне исходного ПЭВП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00178.

Изучение кинетики высвобождения бриллиантого зеленого из нанокомпозитных материалов на основе полилактида.

Копнова Т.Ю., Поцелеев В.В.
Московский государственный университет, г. Москва

Ранее [1] было показано, что одноосная деформация пленок полилактида (ПЛ) в водно-этанольных растворах с содержанием этанола более 35 мас.% происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается формированием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, характеризующейся межфибриллярным расстоянием ~40 нм. На основе пористых матриц ПЛ, сформированных по механизму классического крейзинга, были получены функциональные материалы, содержащие биологически активные препараты, такие как бриллиантовый зеленый (БЗ), которые показывали высокую антимикробную активность.

Целью данной работы является изучение кинетики выделения бриллиантового зеленого (БЗ) из структурно различных нанопористых пленок ПЛ в натрий-фосфатном буфере PBS при 37^{o}C методом УФ-видимой спектроскопии. БЗ для данных исследований был выбран из-за его химической стойкости в процессе длительного эксперимента (2-3 месяца), а также надежной регистрации методом спектрофотометрии даже при очень низких концентрациях.

Наполненные пленочные материалы на основе ПЛ получали путем ориентационного растяжения исходных пленок в ААС до степеней деформации ε = 80% и 350% по механизму классического или делокализованного крейзинга со скоростью растяжения 25%/мин. В качестве ААС использовали водно-этанольные растворы (содержание этанола составляло 50 или 94 мас.%) и 5%-ный (насыщенный) водно-этанольный (94 мас.%) раствор БЗ.

Введение БЗ в пленки ПЛ осуществляли в процессе крейзинга (для образцов со степенью деформации 350%) или методом импрегнации пористых пленок насыщенным раствором БЗ. Полученные полимерные образцы, содержащие БЗ, высушивали, тщательно промывали в деионизированной воде и сушили до постоянной массы в стандартных условиях.

1. E. Trofimchuk. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials. Mend Comm, 2020, № 30, p. 171-173.

Липосомы, модифицированные ПАВ, для трансдермальной доставки гидрофильных и гидрофобных субстратов

Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Ленина О.А., Петров К.А., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Трансдермальная доставка лекарственных веществ имеет множество преимуществ перед другими путями введения. Однако, основным фактором, ограничивающим трансдермальную диффузию, является барьерная функция кожи. Одним из способов решения данной проблемы является использование липидных везикул, модифицированных усилителями проницаемости. В рамках данной работы, в качестве усилителей проницаемости липосом выступали ПАВ с различной структурой головных групп (аммонийной, борнеольной, пирролидиниевой, имидазолиевой с гидроксиэтильным фрагментом, имидазолиевой с карбаматным фрагментом; Рис. 1).

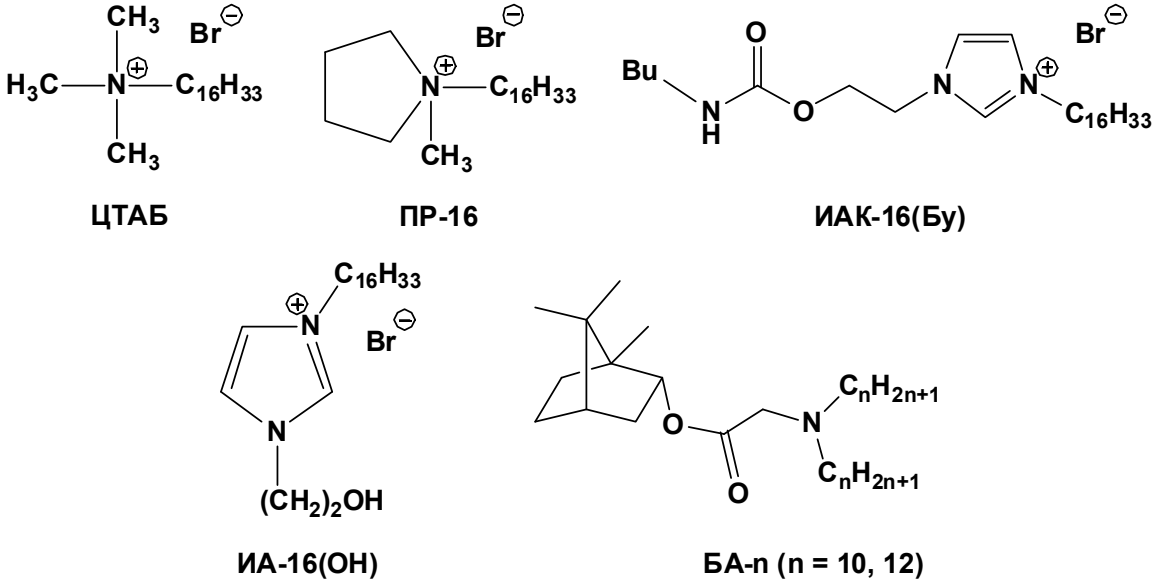


Рис. 1. Структуры ПАВ, используемых в работе.

Сформированные гибридные липосомы были загружены гидрофильным зондом Родамином Б и нестероидными противовоспалительными веществами – диклофенаком натрия и кетопрофеном. Для систем оценивали размеры, дзета-потенциал, индекс полидисперсности и стабильность частиц во времени. Для липосомальных форм субстратов были изучены профили высвобождения, а также способность к трансдермальной диффузии на ячейках Франца. Кроме того, для липосомального диклофенака натрия и кетопрофена оценивали способность снимать отек лапы крыс на модели воспаления, вызванной инъекцией каррагинана.

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

Гетерогенно-каталитические процессы конверсии древесной биомассы в ценные химические продукты

Кузнецов Б.Н.
ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, что создает альтернативную нефти сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

В данном докладе приведены примеры использования твердых катализаторов в процессах конверсии древесной биомассы и её компонентов, осуществляемых в водных и водно-органических средах: пероксидного фракционирования древесины на целлюлозу и растворимый лигнин, окисления древесины и лигнина кислородом с получением ароматических альдегидов, кислотной конверсии целлюлозы в глюкозу, гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту, восстановительной деполимеризации лигнина в фенольные и ароматические соединения [1-3].

Для этих процессов был осуществлен подбор твердых катализаторов и оптимальных условий их проведения, позволяющих фракционировать древесную биомассу на целлюлозу, ценные химикаты и жидкие биотоплива.

Суспендированный катализатор TiO2 использован для пероксидного фракционирования древесины на микрокристаллическую целлюлозу и органические кислоты при 100 °C. Окисление древесины кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу осуществлено в присутствии суспендированного катализатора Cu(OH)2 при 150 °C. Бифункциональные Ni, Ru и Pt-содержащие катализаторы осуществляют восстановительное фракционирование древесины на жидкие биотоплива и целлюлозу в среде сверхкритического этанола при 250-270 °C.

На основе этих каталитических процессов предложены схемы «зеленой» биорефайнери древесины лиственных (береза, осина) и хвойных (пихта, лиственница, сосна) пород деревьев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21−13−00250.

Литература

1. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G. et al. Topics in Catalysis. 2020. V. 63. P. 229
2. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V. et al. Catalysis Today. 2021. V.379.P.114−123
3. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V. et al. Catalysts. 2021. V.11. P.1362

Самоорганизующиеся системы на основе имидазолиевых ПАВ с метоксифенильным фрагментом: синтез, агрегация, антимикробная и цитотоксическая активность

Кузнецова Д.А., Кузнецов Д.М., Амерханова С.К., Волошина А.Д., Захарова Л.Я.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Дизайн новых амфифильных соединений, отвечающих биомедицинским критериям (биосовместимость, соответствие критериям «зеленой химии», способность к мультицентровым взаимодействиям), является актуальной задачей. Поэтому в данной работе проведен направленный синтез и исследование свойств новых ПАВ с имидазолиевой головной группой и метоксифенильным фрагментом (МФИ-n, n = 10, 12, 14, 16; Рис. 1а).

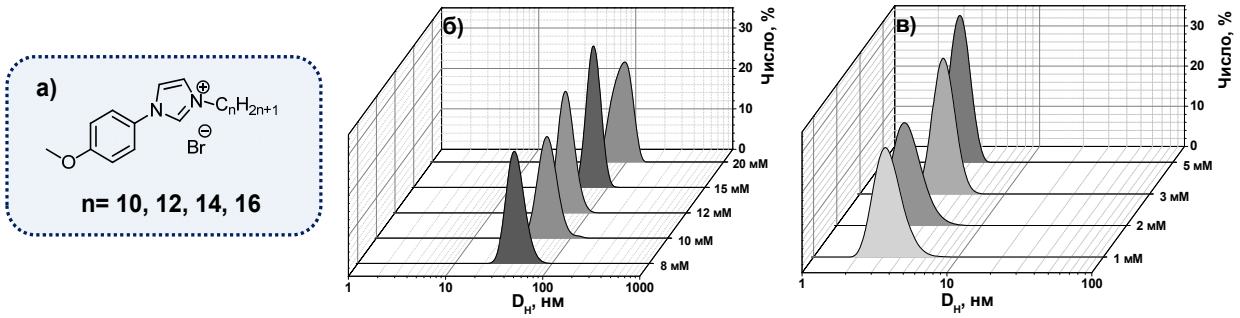


Рис. 1. Химическая структура МФИ-n (а); Распределение агрегатов по размерам, усредненное по числу частиц, для водных растворов МФИ-10 (б) и МФИ-14 (в).

Комплексом физико-химических методов исследованы их агрегационные свойства в водных растворах, солюбилизирующая способность, гемолитическая, цитотоксическая и антимикробную активность. Для серии МФИ-n найдены более низкие пороги агрегации по сравнению с незамещенными аналогами (ниже в 2.5-3 раза). Данные ПАВ проявили необычную морфологию агрегатов, зависящую от длины алкильной цепи. Показано, для системы МФИ-10 происходит формирование крупных агрегатов везикулярного типа (40-100 нм; Рис. 1б). Для остальных членов гомологической серии характерно формирование мицеллоподобных агрегатов (2-4 нм; Рис. 1в). Агрегаты МФИ-n продемонстрировали высокую солюбилизирующую способность по отношению к гидрофобному азокрасителю Оранж ОТ. Все изученные амфифилы обладали селективным действием в отношении грамположительных бактерий, низкой гемолитической активностью и значительным цитотоксическим действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 21-73-00033.

Карбаматные ПАВ как добавки, улучшающие стабильность и мембранотропные свойства систем доставки лекарственных веществ

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М., Ленина О.А., Петров К.А., Захарова Л.Я.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань

Интерес к катионным ПАВ, содержащим карбаматный фрагмент, вызван их значительной биологической активностью, высокой солюбилизационной емкостью, возможностью деградации под действием микроорганизмов и способностью к преодолению биобарьеров. Эти свойства являются предпосылкой их успешного применения при создании супрамолекулярных систем, используемых для доставки лекарственных веществ. В настоящей работе с использованием моно- и дикарбаматных ПАВ были получены ниосомы и микроэмульсии, предложенные в качестве носителей нестероидных противовоспалительных препаратов (индометацин, мелоксикам) и антиоксидантов (токоферол, абиетиновая кислота). Оптимизирован состав и условия формирования, обеспечивающие высокую степень их загрузки лекарственными веществами. Осуществлен переход от экспериментов *in vitro* к испытаниям *in vivo*.

Установлено, что присутствие катионных карбаматных ПАВ обеспечивает стабильность ниосом и микроэмульсий при длительном хранении, увеличивает их солюбилизационное действие и повышает терапевтическую эффективность. При загрузке лекарственными веществами эти наноконтейнеры обеспечивают их постепенное высвобождение, что является предпосылкой для создания систем пролонгированного действия. Проведен сопоставительный анализ эффективности и областей применимости предложенных супрамолекулярных композиций с учетом их вязкости, условий сохранения стабильности, безопасности и удобства использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30012).

Оценка вкладов электростатической и ковалентной составляющих в образование комплексов с водородной связью азолов с протоно акцепторными молекулами методами ИК спектроскопии и квантовой химии.

Лаврик Н.Л.[1], *Ходиев М.Х.*[2], *Муллоев Н.У.*[2]

1. ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск.
2. Таджикский национальный университет, г. Душанбе.

В настоящей работе предлагается подход для оценки вкладов электростатической и ковалентной составляющих при формировании комплекса с водородной связью D-H…A при варьировании параметра A. Подход заключается в следующем. За меру ковалентного вклада при образовании H-связи принималась сумма Σ величин изменения зарядов на атоме *H* и на атоме *A*. За меру электростатического вклада принималась величина П, которая является произведением начальных зарядов на атомах *H* и *A*.

Далее нужно установить зависимости между величинами энтальпии образования H-связи и величинами Σ и П. За величину энтальпии H-связи можно принять низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ полосы *A-H* колебания в ИК спектрах ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_к$, ν_0 и $\nu_к$ - частоты *A-H* колебания при отсутствии и наличии H комплекса). В случае роста величины $\Delta\nu$ с увеличение одной из величин Σ или П можно будет сделать заключение о том, какой из вкладов ковалентный или электростатический является определяющим при образовании H-комплекса.

В данном сообщении описывается апробация предложенного подхода. Для этого в качестве молекулы донора протона был использован 1,2,3 – бензтриазол. Тестом на наличие и величину энтальпии H-связи был низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ полосы *N-H* колебания относительно положения этой полосы в нейтральном растворителе. Молекулами акцепторов протона были соединения, содержащие атом кислорода: ацетон, диоксан, ДМФА и ДМСО. Таким образом, все H-комплексы были сформированы одинаковым структурным фрагментом N-H…O, но имеющим разную величину заряда.

В результате было установлено, что с ростом величины изменения суммарного заряда Σ на формирующих H-связь атомах H и O эффективность образования H-комплексов уменьшается, в то время как с увеличением величины произведения начальных зарядов П на атомах H и O эффективность образования H-комплексов возрастает. Этот результат позволил сделать заключение, что превалирующий вклад в образование H-связи между молекулой 1,2,3 – бензтриазола и молекулами ацетона, диоксана, ДМФА и ДМСО вносит электростатическая составляющая.

Сравнительный анализ эластопроводимости нанолент семейства графена

Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.
ФГАОУ ВО ВолГУ, Волгоград

В последние десятилетия сформировалось новое самостоятельное научное направление физики конденсированного состояния – стрейнтроника, использующая физические эффекты в веществе, обусловленные деформациями, возникающими в микро-, нано- и гетероструктурах под действием внешних управляющих полей, приводящих к изменению электронного строения, электрических, магнитных, оптических и других свойств материалов. Подобные эффекты позволяют реализовать новое поколение устройств информационных и сенсорных технологий.

Работа посвящена сравнительному анализу теоретических исследований пьезорезистивности графеновых (GNRs), германеновых (GeNRs) и силиценовых (SiNRs) нанолент различной структурной модификации (кресельной «arm-chair» и зигзагообразной «zig-zag») с точечными дефектами структуры. В качестве примесей выбраны изоморфные, донорные и акцепторные дефекты. Исследование зонной структуры деформированных нанолент проведено в рамках моделей Хаббарда и Андерсона. Моделирование зонной структуры деформированных NRs осуществляется преобразованием параметров элементарной ячейки и соответствующей ей зоны Бриллюэна.

Реализованный модельный подход обеспечил расчёт продольной компоненты тензора эластопроводимости M, а также исследование тенденций его изменения с ростом/уменьшением деформации и концентрации изоморфных, акцепторных и донорных дефектов.

Поведение M с вариацией этих параметров оказалось качественно согласованным с пьезорезистивными свойствами наноматериалов семейства графена [1], количественные же особенности определили высокую чувствительность электропроводности германена к внешним нагрузкам и концентрации примесей.

Такой сравнительный анализ позволит выбрать наноматериал с заданной пьезорезистивностью и возможностью ее управления, наиболее подходящий в качестве структурного элемента приборов, работа которых основана на преобразовании электромеханической энергии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20048, https://rscf.ru/project/22-22-20048/, и Администрации Волгоградской области.

[1]. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. The effect of isomorphic impurities on the elastic conductivity of Dirac structures // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.

Модель взаимодействия электронов проводимости и намагниченности в деформированном кручением ферромагнетике

Игнатьев В.К., Лебедев Н.Г., Станкевич Д.А.
ФГАОУ ВО ВолГУ, Волгоград

Динамика спина коллективизированных электронов проводимости в системах спинтроники традиционно моделируется гамильтонианами Рашбы и Дрессельхауса, описывающими взаимодействие орбитального момента электрона проводимости с его спиновым моментом. Это взаимодействие может обеспечить когерентность спиновой поляризации на микроскопических расстояниях (порядка 0,1 мкм), но его не достаточно для эффективной макроскопической (порядка 1 мм) поляризации спиновых токов в поликристаллических образцах.

Новым в предлагаемом подходе является учет в модельном гамильтониане обменного взаимодействия коллективизированных электронов проводимости с электронами намагниченности в кристаллическом поле деформированного ферромагнетика релятивистских поправок второго порядка, то есть, спин-орбитальных. Ранее такое взаимодействие не принималось во внимание, так как в недеформированном кристалле оно не создает макроскопической когерентной поляризации спиновых токов.

Спин-орбитальные добавки в энергию 2-х электронов с радиус-векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ имеют традиционный вид:

$$V_{SO} = \frac{\mathrm{h}e}{2m^{*2}c^2}\left(\left[\mathbf{E}\left(\mathbf{r}_1\right)\times\hat{\mathbf{p}}_1\right]\hat{\mathbf{s}}_1 + \left[\mathbf{E}\left(\mathbf{r}_2\right)\times\hat{\mathbf{p}}_2\right]\hat{\mathbf{s}}_2\right),$$

где $\hbar$ – приведённая постоянная Планка, e – элементарный заряд, m^* - приведённая масса электрона, c – скорость света, p_i и s_i – операторы импульса и спина i-го электрона соответственно.

Среднее значение оператора спин-орбитального взаимодействия в антисимметричном состоянии 2х электронов, составленном из одночастичных спин-орбиталей, определяет энергию поляризации электрона проводимости, которой соответствует оператор

$$\hat{V}_C = \mathbf{J}\hat{\mathbf{s}},$$

где J – векторный параметр обменного взаимодействия Брейта коллективизированных и локализованных электронов.

В недеформированном кристалле вектор J равен нулю для любых функций электронов. В деформированном кручением кристалле средний спин электронов проводимости в домене ориентирован вдоль вектора J, среднее значение которого в поликристаллическом образце не равно нулю.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20035, https://rscf.ru/project/22-22-20035/, и Администрации Волгоградской области.

Параметрическое уширение вибронного спектра молекулы в связи с нулевыми колебаниями и тепловыми флуктуациями положений ядер

Лебедев-Степанов П.В.[1,2]

1. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
2. НИЯУ МИФИ, Москва

Показано существование нового типа уширения спектральной линии электронно-колебательно-вращательного (ровибронного) перехода в молекуле, обусловленного нулевыми колебаниями и тепловыми флуктуациями ядер атомов около их положений равновесия при колебательно-вращательном движении внутри молекулы [1,2]. С позиции копенгагенской интерпретации квантовой механики, параметрическое уширение вибронных переходов является выражением отличия реальной открытой (т.е. измеряемой в эксперименте) системы от изолированной (ненаблюдаемой) системы. Для описания реальной молекулы предложены модифицированные диаграммы Франка-Кондона. Найдены выражения параметрически уширенной спектральной интенсивности вибронного перехода. Представлена оценка параметрического уширения на примере (0-0)-перехода в серии мономеров полиметиновых красителей, которая соизмерима по порядку величины с уширением, наблюдаемым в эксперименте. Существующие квантово-химические методы расчета молекулярных спектров не учитывают параметрического уширения. Учет данного эффекта позволяет уточнить существующие представления, в т.ч. при описании спектра фотодиссоциации многоатомной молекулы.

Литература

1. Lebedev-Stepanov P. AIP Advances. 2021.V.11. P. 035115.

2. Lebedev-Stepanov, P.V. Dokl. Phys. 2021. V. 66, P. 277; Лебедев-Степанов П.В. Доклады академии наук (Физика и технические науки). 2021. Т. 500. Вып.5. С.12.

Магнитные и спиновые эффекты в состояниях с переносом заряда в триадах «донор электрона-жесткий молекулярный мостик – акцептор электрона»

Лукзен Н. Н.
Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск

Рассматривается рекомбинация бирадикалов, образующихся при фотоиндуцированном разделении заряда (РЗ) в жестко связанной триаде донор электрона/молекулярный мостик/акцептор электрона для ряда акцепторов и доноров с различным жестким молекулярным мостиком в магнитном поле. Рекомбинация таких бирадикалов в основное диамагнитное состояние имеет спин-селективный характер. Кинетика образования и рекомбинации (распада) такого состояния детально исследована экспериментально и теоретически в диапазоне магнитных полей от 0 до 1800 мТл с помощью флеш-фотолиза с разрешением в десятки наносекунд. Было показано, что для нескольких триад наблюдается так называемый J- резонанс, имеющий ширину в несколько мТл, что указывает на пересечение уровней синглетных(S) и триплетных(T) уровней, разделенных обменным взаимодействием в нулевом магнитном поле. Магнитно-полевые зависимости кинетики рекомбинации были смоделированы квантово-теоретически с учетом 5 сильнейших сверхтонких взаимодействий и анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром азота. Было показано, что как некогерентные, так и когерентные сверхтонкие взаимодействия вносят вклад в S/T спиновую конверсию во всех магнитных полях. На основе анализа кинетических кривых было обнаружено, что нановязкость в растворе поли-тетрагидрофурана по сравнению с раствором тетрагидофурана возрастает значительно меньше, чем их макроскопическая вязкость при переходе от раствора политетрагидрофурана к раствору тетрагидрофурана. Нановязкость меняется в 24 раза, в то время как макроскопическая вязкость меняется в ~1000 раз.

Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований (грант РФФИ 21-53-12023-ННИО-а) за финансовую поддержку.

Диссоциация экситонов на границе между сопряженным полимером и акцептором электрона

Лукин Л.В.
Филиал ФИЦ ХФ РАН, Черноголовка

Рассматривается модель диссоциации экситонов на границе между сопряженным полимером, являющимся донором (Д) электрона, и фуллереном, электронным акцептором (А). Модель основана на следующих предположениях.

(i) Между Д и А материалами существует слой "темновых" межфазных диполей, образованных в результате частичного переноса электрона от донора к акцептору. (ii) Предполагается двумерное расположение межфазных диполей в слое молекул акцептора, ближайшем к Д-А границе. (iii) Положительный заряд (“дырка”) в молекуле полимера трактуется как квантово-механическая частица, делокализованная вдоль сегмента сопряжения полимерной цепочки. Показано, что дипольный слой между донорным и акцепторным материалами может значительно изменить энергию кулоновского притяжения между “дыркой“ и электроном, локализованным на молекуле акцептора [1]. Вероятность диссоциации экситонов, рассчитанная в рамках предлагаемой модели, согласуется с экспериментальными данными [2] по фототоку, полученными для бислойного солнечного элемента MeLPPP/C_{60}, в котором донором электрона служит метил-поли-пара-фенилен "лестничного" типа MeLPPP, сопряженный полимер с большой длиной сегмента сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.V. Lukin. *Chem. Phys. Lett*., vol. 749 (2020) 137488.
2. S.Tscheuschner, H. Bässler, K.Huber, A. Köhler. *J. Phys. Chem. B*, vol. 119 (2015) pp. 10359 – 10371.

Переход горения в детонацию в трубе с многоступенчатым фокусирующим элементом

Медведев С.П., Андержанов Э.К., Иванцов А.Н., Михалкин В.Н., Тереза А.М., Хомик С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В последние годы, благодаря программе разработки импульсно-детонационных двигателей (PDE), проводилось широкое исследование различных способов и средств, обеспечивающих быстрый и надежный переход горения в детонацию (ПГД) в газах. Накопленный в области PDE опыт, в частности, создает предпосылки для практического использования детонации при утилизации отходов. На основе анализа литературных данных показано, что общая схема установки эффективного детонационного сжигания должна включать следующие основные элементы: (1) форкамера, в которой осуществляется зажигание смеси; (2) секция ускорения пламени; (3) секция инициирования детонации; (4) секция контроля распространения детонации.

В [1] на основе численного моделирования показано, что эффективное инициирование детонации можно достигнуть с помощью многоступенчатого П-образного фокусирующего элемента. Получены критические условия инициирования детонации и определены оптимальные геометрические параметры секции инициирования детонации. В данной работе описаны результаты экспериментов по ПГД в детонационной трубе диаметром 54 мм, оборудованной П-элементом. Определены пределы ПГД для смесей пропана с воздухом. Показана возможность ПГД в сложных смесях, моделирующих продукты пиролиза полиэтилена и каучук содержащих соединений. Сделан вывод, что разработанная геометрическая конфигурация может использоваться в перспективных установках детонационного сжигания.

1 S.P. Medvedev, S.V. Khomik, A.M. Tereza, M.V. Chernyshov, A.A. Levikhin (2020) Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems, 12 (7 Special Issue), pp. 021-1026.

Использование машинного обучения в задачах исследования текстуры адсорбентов и катализаторов

Мельгунов М.С.
ИК СО РАН, Новосибирск

Методы машинного обучения (ММО) прочно вошли в современную жизнь и на сегодняшний день используются повсеместно, включая многие области науки и техники. Особенно интересны эти методы в материаловедении и при исследовании явлений на поверхности и в замкнутых наноразмерных пространствах. Наряду с научными основами приготовления и изучения, здесь до сих пор немаловажную роль играет случай и интуиция. ММО на основе больших данных, накопленных в результате многолетних исследований, позволяют вместо интуитивных предположений делать обоснованный прогноз свойств новых композиций, либо подбирать параметры материала под необходимые условия его использования. В докладе обсуждается роль ММО в исследовании пористой структуры, в частности в определении из адсорбционных данных вероятности наличия в материалах микропор (пор менее 2 нм) и в выборе наиболее корректного описания распределений меозопор по размерам в диапазоне 2 – 100 нм.

Обучение определения наличия микропор построено на совместном анализе изотерм адсорбции классическими методами Брунауэра-Эммета-Теллера, де Бура и Дубинина. Присутствие микропор соответствует высоким значениям параметра C_{BET} в методе БЭТ, наличию положитель-ных отсечек на t-графиках де Бура, высоким значениям энергии адсорбции при использовании теории объёмного заполнения микропор Дубинина. Однако ни один из перечисленных методов не устанавливает границы значений указанных параметров для однозначного детектирования микропор. В разработанном алгоритме использовано обучение «с учителем», что улучшает точность определения наличия микропор.

Проблема выбора наиболее корректного метода расчёта распределений пор по размерам связана с отсутствием прямого способа для автоматического определения типа петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ). В докладе рассмотрена возможность использования машинного обучения «с учителем», позволяющая с высокой точностью (до 99%) ранжировать наблюдаемые петли ККГ по типам, и, соответственно, предлагать наиболее подходящий метод расчёта распределений пор по размерам.

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

Особенности трансляционной подвижности белков с внутренней неупорядоченной структурой в водных растворах на примере α- и к-казеинов

Мельникова Д.Л.[1], Несмелова И.В.[2], Скирда В.Д.[1]
1. ФГАУ ВО «Казанский Федеральный Университет», Казань
2. University of North Carolina, Charlotte, USA

Согласно современным представлениям, около 10% всех белков являются внутренне неупорядоченными (или, как их первоначально называли, неструктурированными) в нативных функциональных условиях. Такие белки характеризуются наличием неупорядоченных участков полипептидной цепи и облают конформационной подвижностью с высокой внутримолекулярной гибкостью, сохраняя при этом функциональную активность. Несмотря на огромное число работ, посвященных структурно-динамическим свойствам таких белков, до сих пор остаются открытыми вопросы о том, как функционируют и каково поведение белков с внутренней неупорядоченной структурой в среде подобной клеточной (условия макромолекулярного краудинга).

Уникальной информацией о структурно-динамических преобразованиях, различного рода межмолекулярных взаимодействиях и механизмах, лежащих в их основе, являются особенности трансляционной подвижности белков с внутренней неупорядоченной структурой.

Целью нашей работы являлось экспериментальное исследование и установление характерных особенностей в трансляционной подвижности и надмолекулярной структуре белков с внутренней неупорядоченной структурой на примере водных растворов α– и к–казеина в широком диапазоне концентраций по данным метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Нами были экспериментально установлены признаки формирования трехмерной структуры геля в концентрированных водных растворах молекул α– и к– казеина, как представителей белков с внутренней неупорядоченной структурой. При этом молекулы белка, входящие в структуру геля, находятся в динамическом равновесии со свободными молекулами белка. Получены оценки характерных размеров (40÷50 нм) между узлами сетки геля.

Моделирование строения и транспортных свойств моноатомных нанопроволок с учетом релятивистских эффектов

Мирзаева И.В.[1,2], *Козлова С.Г.*[1,2]
1. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Молекулярная электроника вызывает все больший интерес исследователей из различных областей науки. Простейшими устройствами в области молекулярной электроники являются моноатомные нанопроволоки, которые можно изготовить с помощью ряда современных технологий: сканирующего туннельного микроскопа, механически управляемого разрыва контактов и т. д. Хотя наиболее распространенным элементом для таких объектов является золото, теоретические исследования влияния релятивистских поправок на структуру и свойства таких систем отсутствуют.

В данной работе геометрия и электронное строение конечных и бесконечных моноатомных нанопроволок Cu, Ag, Au и Pt изучались методом теории функционала плотности (DFT) с помощью программы BAND2021 (http://www.scm.com) с учетом релятивистских поправок как на скалярном, так и спин-орбитальном уровне. Использовались полноэлектронные базисные наборы орбиталей слейтеровского типа.

Учет релятивистских эффектов уже на скалярном уровне приводит к уменьшению оптимизированных межатомных расстояний в нанопроволках на величину до ~0,3 Å. Учет спин-орбитальных релятивистских эффектов уменьшает оптимизированные межатомные расстояния для Au и Pt еще на ~0,03 Å. Скорее всего, это связано с уменьшением размеров внутренних электронных оболочек атомов, что можно визуализировать с помощью функции электронной локализации (ELF). Обнаружена корреляция между объемом пространства, занимаемым внутренними электронами атома по данным ELF, и оптимальным межатомным расстоянием для исследуемых нанопроволок. Мы также исследовали устойчивость одноатомных проволок с различными дефектами — вакансиями и адатомами водорода — а также влияние этих дефектов на электронное строение нанопроволок.

Транспортные свойства моноатомных нанопроволок моделировались с помощью пакета SIESTA 4.1.5 (http://siesta-project.org/) с использованием метода неравновесных функций Грина. При этом релятивистские эффекты учитывались только на скалярном уровне.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-23-00245.

Экспериментальное исследование диффузионного горения жидкости

Михалкин В.Н.[1,2], Михалкин П.В.[1]
1. АГПС МЧС РФ, Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Диффузионное горение жидкостей представляет бесспорный интерес как с теоретической, так и практической точки зрения для обеспечения взрывобезопасности при работе с большими количествами ЛВЖ и ГЖ. В зависимости от диаметра резервуара или площади разлитой жидкости может существенно изменятся режим горения от ламинарного до турбулентного, изменятся форма и высота пламени. В качестве исследуемой жидкости использовался ацетон, так как он и самый простой алифатический кетон, и важный коммерческой продукт (Ежегодный мировой выпуск ацетона составляет около 6,9 миллионов тонн, показывая устойчивый рост), а кроме того по принятой классификации ацетон является легковоспламеняющейся жидкостью (ЛВЖ).

Целью исследования является изучение колебания пламени и его фрактальной размерности при моделировании горения ацетона в резервуарах и аварийных разливах на гранулированной поверхности.

Для реализации поставленной задачи использовали видео регистрацию пламени ацетона, налитого в цилиндрический сосуд или в сосуд с гранулированной засыпкой. Съёмка пламени диффузионного горения ацетона проводилась в темном закрытом помещении на фоне черного экрана. Видео регистрация производилась камерой Nikon D800 частотой съемки 50 кадров в секунду и размером кадра 1280x720 пикселей. Полученная видеозапись программой Free Video to JPG Converter конвертировалась в последовательность кадров, которые затем фоторедактором из цветных преобразовывались в черно-белые изображения и кадрировались, т.е. обрезался лишний фон вне изображения пламени. Полученные таким образом изображения пламени ацетона, затем обрабатывались с помощью программы Mathcad.

В результате обработки фотокадров пламени вычисляли: площадь пламени, длину периметра пламени, фрактальную размерность фронта пламени и интенсивность пламени, как сумму интенсивности каждого пикселя с поверхности пламени в оттенках серого.

Исследованы колебания пламени при диффузионном горении ацетона. Получена зависимость изменения частоты колебания пламени ацетона от диаметра поверхности горючей жидкости. Показано, что изменение фрактальной размерности пламени коррелирует с изменением интенсивности пламени. Обнаружено, что при увеличении турбулизации пламени увеличивается фрактальная размерность фронта пламени.

Кинетические процессы с участием галогенсодежащих соединений в окружающей среде

Морозов И.И.[1], Савилов С.В.[2,3], Васильев Е.С.[1]
1. ФИЦ ХФ РАН 1, Москва
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
3. ИНХС РАН, Москва

Галогенированные уксусные кислоты широко распространены в окружающей среде и обнаружены в атмосферном воздухе, дождевой воде, почве, поверхностных и грунтовых водах, природных водоемах. Проведенный расчеты показали, что для атмосферных условий распределение между газовой и жидкой фазами таково, что кислоты находится в основном в жидкой фазе. В образцах дождевой влаги среди галогенированных органических кислот наиболее распространены токсичные монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты. Для определения дальнейшей судьбы этих токсикантов, выпадающих в осадках на поверхность земли необходимы знания механизма их реакций с основными окислителями атмосферы радикалами OH и атомами галогенов.

Методом лазерного импульсного фотолиза были изучены кинетика реакций радикалов OH с хлоруксусными кислотами в воде.

Проточный реактор, масс-спектрометр с модулированным молекулярным пучком и метод конкурирующих реакций, были применены для исследования механизмов реакций в газовой среде.

Электрораспыления растворов электролитов в вакуум был использован для исследования водного раствора кислот.

Изучена структура ионных кластеров в водной среде. Определены времена жизни токсических хлоруксусных кислот в воде. Исследован механизм реакций атомов галогенов с хлоруксусными кислотами

1. G. V. Karpov, Vasiliev, E.S., Volkov, N.D., Morozov, I.I., Savilov, S.V., Chem. Phys. Letters **2020**, 760,138001
2. S.V. Savilov, N. E. Strokova, A. S. Ivanov, G. M. Kuramshina, I.I. Morozov, Environmental Chemistry,**2022**, 18(8), 360-369.
3. Е. С. Васильев, Г. В. Карпов, Д. К. Шартава, И. И. Морозов, С. В. Савилов и др., Хим. физика, **2022**, 41, 10-16.

Финансовая поддержка от Министерства науки и высшего образования РФ (номер темы 122040500060–4) и РФФИ (грант № 19-05-50076 (Микромир)).

Достижения и проблемы метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) при моделировании химических реакций в белках

Немухин А.В.[1,2], *Поляков И.В.*[1,2], *Григоренко Б.Л.*[1,2]

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

Методы квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) реализованы в ряде известных пакетов квантово-химических компьютерных программ и успешно используются при рутинных расчетах профилей энергии для химических реакций в белковых системах. Тем не менее, детальный анализ результатов показывает, что трактовка границы между КМ- и ММ-подсистемами представляет определенные трудности для достижения надежных и воспроизводимых количественных данных по разностям энергии в стационарных точках на поверхностях потенциальной энергии и даже по равновесным геометрическим параметрам модельных систем.

В качестве примеров рассматривались реакции цистеиновой протеазы с перспективными ковалентными ингибиторами и реакции взаимодействия с кислородом флавин-зависимого фермента RutA. Расчеты проводились с пакетами программ NWChem и Q-Chem. Показано, что изменение таких деталей вычислительных протоколов, которые обычно скрыты от пользователя, как перераспределение зарядов ММ-атомов на границе КМ- и ММ-подсистем или способа учета взаимодействия электронной плотности КМ-подсистемы с частичными зарядами на атомах в ММ-подсистеме, могут приводить к изменением в рассчитываемых разностях энергии до нескольких ккал/моль, что сопоставимо с известными эффектами от смены функционалов в приближениях теории функционала электронной плотности в квантово-химических приложениях.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-13-00012.

Ближний порядок и перенос заряда в плёнках оксинитрида кремния

Новиков Ю.Н.[1], Гисматулин А.А.[1], Гриценко В.А.[1,2]
1. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск
2. Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Наряду с SiO_2 и Si_3N_4 оксинитрид кремния (SiO_xN_y) является ключевым диэлектриком в современной микроэлектронике. Одним из перспективных направлений применения SiN_xO_y является использование его в качестве запоминающей среды в элементах мемристорной памяти.

В настоящей работе были изучены пленки SiO_xN_y, полученные методом пиролиза с компонентами SiH_2Cl_2, NH_3 и f(O) в реакторе пониженного давления, где f(O) - кислородосодержащая компонента. Соотношение SiH_2Cl_2/NH_3 изменялось от 0.2 до 1.0.

Фотоэлектронная спектроскопия показала, что все образцы имели примерно одинаковый состав $SiNO_{0.1}$. Красный сдвиг края фундаментального поглощения в SiO_xN_y указывает на присутствие Si-Si связей. Анализ фотоэлектронных спектров показывает, что в SiO_xN_y с избыточным кремнием содержатся три сорта связей: Si-O, Si-N и Si-Si. Разложение Si 2p спектра с использованием моделей Random Bonding и Random Mixture [1] показало, что ближний порядок не описывается этими моделями.

Для выявления механизма транспорта заряда в плёнках SiO_xN_y в широком диапазоне электрических полей и температур были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ). Для описания вероятности ионизации ловушек в SiO_xN_y была использована модель многофононной ионизации ловушек Макрама–Эбейда и Ланну [2]. Экспериментальные ВАХ удовлетворительно описываются моделью Макрама-Эбейда и Ланну со следующими параметрами ловушек: эффективная масса $m^* = 0.58\ m_e$, термическая энергия ионизации ловушки $W_t = 1.6$ эВ, оптическая энергия ионизации ловушки $W_{opt} = 3.2$ эВ, концентрация ловушек $N = 9\times10^{18}$ см$^{-3}$. Полученные параметры ловушек в SiO_xN_y близки к параметрам ловушек в Si_3N_4 [3].

Работа поддержана грантом РНФ № 22-19-00369.

Список литературы

1. Yu. N. Novikov, V. A. Gritsenko, J. Appl. Phys. 110, 014107 (2011).
2. S.S. Makram-Ebeid, M. Lannoo, Physical Review B 25, 6406 (1982).
3. Yu.N. Novikov, V.A. Gritsenko, J. of Non-Crystalline Solids 582, 121442 (2022).

Квантовохимическое исследование каскадных реакций ацетилена

Орел В.Б.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск

В суперосновных средах состава MOR/DMSO (M = Na, K, Cs; R = H, ^{t}Bu) ацетилен вступает в каскадные превращения с кетонами, ароматическими аминами, оксимами, водой и сульфидами [1]. Эти реакции с высокой хемо-и стереоселективностью приводят к сборкам ценных строительных блоков для органического синтеза (винилоксибутадиен, 2-метоксипропен, дивинилсульфид и др.), а также к карбо- и гетероциклам (пирролов, пирролинов, пиразолинов, оксазолинов, фуранов, циклопентенов, диспирокеталей, фронталинов и др.), структурные фрагменты которых воплощены во многих биологически активных природных продуктах.

Квантовохимические исследования (B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) механизмов некоторых каскадных превращений ацетилена позволили нам выявить общие закономерности этих процессов [2].

Показано, что под действием супероснований MOR/DMSO с барьерами $\Delta G^{‡} < 1.0$ ккал/моль и понижением свободной энергии $\Delta G = –0.8 \div –3.5$ осуществляется депротонирование таких слабых кислот как ацетилен и фенилацетилен. Кинетические и термодинамические характеристики этой реакции обеспечивают наличие в реакционной смеси на первом этапе каскадных сборок как этинид-ионов, так и ацетиленов. Этинид-ионы далее с активационными барьерами $\Delta G^{‡} = 15 \div 21$ ккал/моль способны вступать в реакции присоединения по двойным C=C, C=N, C=O связям (реакции этинилирования), а молекулы ацетилена и фенилацетилена с бóльшими барьерами $\Delta G^{‡} = 20 \div 26$ ккал/моль присоединять C-, N-, O- и S-нуклеофилы (реакции винилирования). Продукты винилирования на $\Delta\Delta G = 15 \div 20$ ккал/моль более устойчивы, чем продукты этинилирования. Запуская каскадную сборку и реализуясь попеременно в одном реакторе, реакции этинилирования и винилирования приводят к продуктам сложного строения. Результаты исследования свидетельствуют, что тип запускающей реакции определяет структуру образующихся продуктов, а существенное различие в термодинамике и кинетике этих реакций позволяет осуществлять температурный контроль селективности одного из направлений сборки.

Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025. Автор благодарен проф. Витковской Н.М. за полезные обсуждения работы.

1. Trofimov B.A. *Curr Org Chem.*, 2002, 6, 1121; Trofimov B.A., Schmidt E.Yu. *Acc Chem Res.*, 2018, 51, 1117; Schmidt E.Yu, Semenova N.V., et al. *Org Lett.* 2021, 23, 4743.
2. Vitkovskaya N.M., Orel V.B, et al. *Int J Quantum Chem.* 2020, 120, 26152; Vitkovskaya N.M., Orel V.B, et al. *J Org Chem.* 2020, 85, 10617.

Особенности репарации радиационно-индуцированных двунитевых разрывов ДНК в нейральных стволовых клетках

Осипов А.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Нейральные стволовые клетки (НСК) обладают высоким пролиферативным потенциалом, и способны как самообновляться, так и дифференцироваться в нейроны, астроциты и олигодендроциты. Другой уникальной характеристикой НСК является их способность оставаться в состоянии покоя в течение длительного времени, обеспечивая резервный пул клеток, доступных для регенерации нервных тканей на протяжении всей жизни. У взрослых млекопитающих НСК остаются активными в нескольких четко определенных областях мозга, однако активность НСК в головном мозге взрослого человека, остается открытым вопросом. Предполагается, что производство новых нейронов из НСК у взрослых людей зависит от различных физиологических стимулов и регулируется на нескольких этапах нейрогенной линии.

Показано, что НСК обладают более высокой радиочувствительностью по сравнению со зрелыми нервными клетками. Есть мнение, что повреждение и гибель НСК играет важную роль в патогенезе радиационно-индуцированного снижения когнитивных функций. Тем не менее, механизмы формирования реакции НСК на воздействие ионизирующего излучения (ИИ) изучены недостаточно.

Двунитевые разрывы (ДР) составляют относительно небольшую часть повреждений, образующихся в ДНК под воздействием ИИ. Однако, именно они являются основным триггером, определяющим дальнейшую судьбу облученной клетки. Репарация примерно 80 % радиационно-индуцированных ДР ДНК происходит с помощью относительно быстрого, но некорректного механизма негомологичного воссоединения концов с частым образованием микроделеций и хромосомных перестроек, что может приводить к гибели клеток, потери способности к делению или онкотрансформации. Поэтому особенности образования и репарации радиационно-индуцированных ДР ДНК в НСК клетках особенно важны для понимания механизмов формирования радиационных эффектов в этих клетках.

В докладе будут рассмотрены собственные и литературные данные об особенностях образования и репарации ДР ДНК в НСК.

Гибридные композиты полидифениламин-2-карбоновой кислоты и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила

Петров В.А., Озкан С.Ж., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.
ИНХС РАН, г. Москва

Благодаря взаимодополняющим свойствам полимерные композиты, включающие углеродные материалы, перспективны для создания электрохимических источников тока, низкотемпературных топливных элементов, суперконденсаторов, солнечных батарей и т.д.

Впервые получены гибридные композиты на основе электроактивных полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и высокопористого углерода с иерархической структурой пор. В качестве углеродного материала выбран активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил (ИК-ПАН-а), характеризующийся высокоразвитой поверхностью. ИК-ПАН-а получен в условиях пиролиза ПАН в присутствии гидроксида калия под действием ИК-излучения [1].

Полимер-углеродные композиты синтезированы методом окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в присутствии ИК-ПАН-а в кислой и щелочной средах [2]. Полученные композиционные материалы подвергались ИК-нагреву для улучшения их физико-химических свойств. Исследованы химическая структура, морфология, а также электрические и термические свойства разработанных композитов ИК-ПАН-а/ПДФАК. Показано, что ИК-нагрев полученных материалов приводит к значительному повышению их электрических и термических свойств (рис. 1).

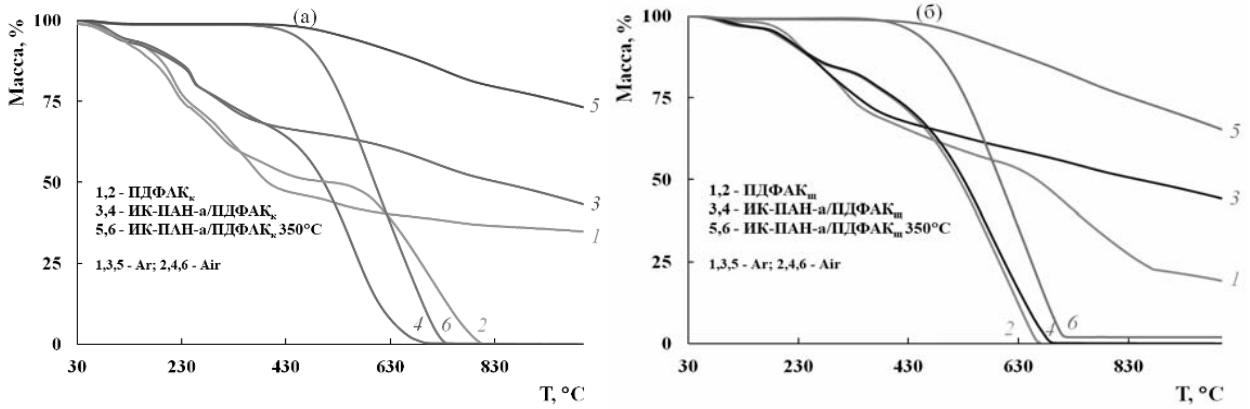


Рис. 1. ТГА-термограммы ПДФАК и ИК-ПАН-а/ПДФАК, полученных в кислой (а) и щелочной (б) средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 22-23-00444).

1. Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volfkovich Y.M., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baskakov S.A., Karpacheva G.P. // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 98-102.

2. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Kostev A.I., Bondarenko G.N. // Polymers. 2019. V. 11. № 7. P. 1181.

Влияние температуры и типа отвердителя на структуру и свойства эпоксиполисульфоновых систем, модифицированных фурфурилглицидиловым эфиром

Петрова Т.В., Солодилов В.И.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Для повышения трещиностойкости армированных пластиков их термореактивную матрицу (чаще всего используются эпоксидные олигомеры (ЭО)) модифицируют теплостойким термопластичным полимером. Смесь ЭО с термопластом характеризуется высокой вязкостью, что затрудняет процесс переработки смесевых композиций. Уменьшить вязкость таких связующих можно добавлением активного разбавителя. При этом меняется структура матрицы, которая образуется в процессе отверждения связующего. Конечная структура матрицы определяет значение трещиностойкости материала. Таким образом, исследование структуры гибридных матриц, образующейся в процессе отверждения, от температуры и типа отвердителя в присутствии активного разбавителя важный этап в разработке низковязких связующих с высокой трещиностойкостью.

Гибридные связующие состояли из эпоксидного олигомера ЭД-20, полисульфона (ПСК-1), активного разбавителя фурфурилглицидилового эфира (ФГЭ), отвердителей триэтаноламинтитаната (ТЭАТ) или изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (изо-МТГФА) с ускорителем 2-метилимидазолом (2-МИ). Смесевые композиции отверждали ТЭАТ при 160 °С 8 ч, изо-МТГФА – 90 °С 2 ч. +120 °С 14 ч.

Температуру стеклования T_g модифицированных систем определяли методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). Морфологию поверхности сколов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

По данным ДСК температура стеклования системы ЭО+ПСК-1, отвержденной ТЭАТ или изо-МТГФА меняются мало и составляют 106-110ºС. На зависимостях тангенса угла механических потерь tgδ от температуры (получены методом ДМА) для гибридных матриц наблюдаются два пика, что свидетельствует об расслоении систем в процессе отверждения. Пики tg δ соответствуют фазе ЭО и фазе ПСК-1. Обнаружено снижение T_g для фазы ЭО+ФГЭ. Микроскопические исследования подтвердили наличие гетерогенной структуры матриц. ФГЭ значительно влияет на конечную фазовую структуру ЭО+ПСК-1. Присутствие ФГЭ в эпоксиполисульфоновой системе сдвигает концентрационную область образования непрерывной фазы термопласта в сторону больших концентраций ПСК-1.

Критический ток, магнитные и структурные характеристики ВТСП YBaCuO, слабо допированного железом

Пигальский К.С.[1], Ефимов Н.Н.[1,2], Вишнёв А.А.[1], Шабатин А.В.[3], Трахтенберг Л.И.[1]

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ИОНХ РАН, Москва
3. ИФХЭ РАН, Москва

С целью поиска новых путей усиления пиннинга и увеличения критического тока ВТСП материалов, изучено влияние допирования магнитным ионом Fe^{3+} немагнитной иттриевой подрешетки в ВТСП YBaCuO на его структурные, магнитные и токопроводящие характеристики. Образцы $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.05$) синтезировали в одинаковых условиях, с применением усовершенствованного твердофазного метода. Проведен комплекс рентгеновских, электронно-микроскопических и магнитных (в переменных и постоянных полях) исследований.

Обнаружено, что с увеличением содержания Fe существенно изменяются величины и вид полевых зависимостей J_c. Зависимости $J_c(H)$ становятся немонотонными, на них проявляется хорошо выраженный максимум (пик эффект). В результате существенно увеличивается критический ток в широких интервалах температуры и магнитного поля (вплоть до 1-го порядка величины в поле 1Т). На Рис.1, в качестве примера, показаны данные при T=70K.

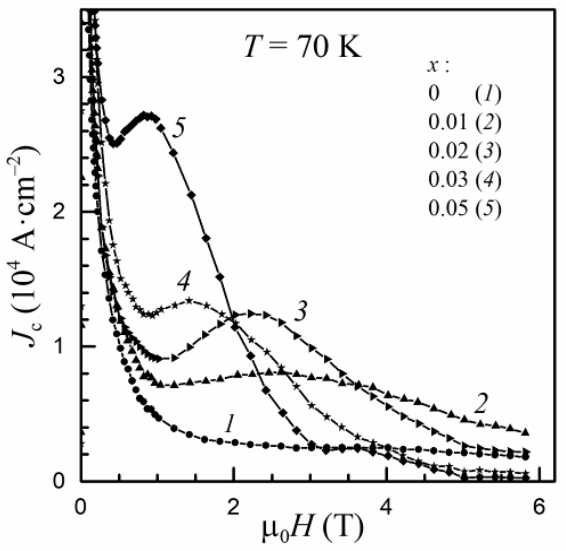


Рис.1. Полевые зависимости плотности критического тока для ВТСП $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ при различной степени допирования x.

Проведен анализ изменений параметров элементарной ячейки, размеров кристаллитов, критической температуры в зависимости от содержания Fe. Выявлено скейлинговое поведение $J_c(H)$ в широком температурном интервале. Параметры скейлинговой функции отвечают механизму пиннинга на точечных магнитных дефектах при сильном влиянии эффектов термоактивированного течения потока.

Таким образом, в результате слабого допирования Fe формируется наноразмерная система магнитных дефектов, которая эффективно пиннингует вихревую решетку и позволяет существенно улучшить токонесущие свойства ВТСП материалов на основе соединений YBaCuO.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 22-29-00442).

Карбиды родия и молибдена в реакциях гидрирования параводородом

Покочуева Е.В.[1,2], Фёдоров А.[3], Коптюг И.В.[1]

1. МТЦ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. Высшая техническая школа, Цюрих

Спектроскопия ЯМР является одним из самых информативных методов исследования веществ и материалов. В области катализа ЯМР успешно используется для исследования гетерогенных и гомогенных катализаторов, реагентов и продуктов каталитических реакций, а также для регистрации и характеризации промежуточных соединений *in situ*. Однако, одним из главных ограничений ЯМР является его низкая чувствительность. Для преодоления этой проблемы было разработано несколько методов гиперполяризации ядерных спинов, в том числе индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ). Этот метод основан на введении параводорода в реакцию каталитического гидрирования, при этом эффекты ИППЯ наблюдаются только в случае реализации пути парного присоединения водорода – то есть два атома из одной молекулы параводорода должны войти в состав одной и той же молекулы продукта реакции гидрирования с нарушением магнитной эквивалентности присоединенных атомов. Таким образом, наблюдение эффектов ИППЯ при использовании гетерогенных катализаторов однозначно указывает на существование механизмов реакций гидрирования, при которых сохраняется взаимная корреляция атомов водорода на поверхности катализатора. Тем не менее, точная природа парного присоединения на гетерогенных катализаторах до сих пор не ясна.

Среди гетерогенных катализаторов наибольший вклад парного присоединения демонстрируют катализаторы на основе родия, особенно Rh/TiO_2, однако активно продолжается поиск новых каталитических систем, селективных к парному пути. Недавно было продемонстрировано, что карбиды молибдена могут давать значительное усиление сигнала ЯМР в продуктах реакций гидрирования. Поэтому в данной работе были исследованы слоистые (двумерные) и объемные карбиды молибдена, а также карбид родия. Было обнаружено, что карбиды молибдена практически неактивны в реакциях гидрирования пропина, в то время как конверсия на карбиде родия достигает практически 100%. В гидрировании пропилена все катализаторы оказались более активны и селективны к парному присоединению. Объемный карбид молибдена обеспечивает усиление сигнала ^{1}H ЯМР пропана в ~500 раз, что сопоставимо с усилениями на катализаторе Rh/TiO_2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-29-1003_мк.

Стереоселективность фотоиндуцированных реакций переноса электрона в липидных мембранах – моделирование взаимодействия лекарство-рецептор

Поляков Н.Э., Мастова А.В., Селютина О.Ю.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Известно, что лечебные свойстваэнантиомеров многих хиральных препаратовразличаются не только степенью, но и направленностью терапевтической активности. Ярким примером является нестероидный противовоспалительный препарат кетопрофен (КП). Также резко различаются свойства белков, содержащих L- и D-изомеры аминокислот, в частности, триптофана. Хиральная инверсия в белках, возникающая при старении живых организмов и приводящая к замене L-изомеров аминокислот на D-аналоги, в настоящее время рассматривается как одна из основных причин болезней Альцгеймера, Паркинсона и других болезней. Мы предполагаем, что различие в реакционной способности энантиомеров лекарств возникает при их взаимодействии с другими хиральными молекулами, например, с аминокислотами, находящимися в активных центрах ферментов и рецепторов.
Для моделирования взаимодействия лекарство-рецептор мы использовали оригинальный подход, основанный на изучении фотоиндуцированного переноса электрона между кетопрофеном как акцептором электронов и триптофаном как донором электронов в связанных системах (донорно-акцепторных диадах) или в липидной мембране[1,2]. Последний процесс важен также с точки зрения понимания механизма фототоксических побочных эффектов КП и других нестероидных противовоспалительных средств, которые связаны с действием свободных радикалов, но длякоторыхнет достаточной информации о природе этих радикалов. Для изучения роли хиральности и природы свободнорадикальныхинтермедиатов, образующихся в этих процессах, мы применили методы ЯМР и химической поляризации ядер (ХПЯ). С помощью этих методов была продемонстрирована стереоселективностьсвязывания и переноса электронамежду КП и триптофаном. Молекулярно-динамическое моделирование было применено для выяснения различий в динамическом поведении энантиомеров. Также сравнение выхода продуктов окисления липидов в реакции S-КП с L- и D-триптофаном в липидномбислое свидетельствует о стереоселективности этой реакции [2].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 18-13-00047.

[1] A.A. Ageeva, I.M. Magin, A.B. Doktorov, V.F. Plyusnin, P.S. Kuznetsova, A.A. Stepanov, A.A. Alekseev, N.E. Polyakov, *Int. J. Mol. Sci*. **2021**, 22, 6198.
[2] A.V. Mastova, O.Y. Selyutina, N.E. Polyakov, *Membranes***2022**, 12, 460.

Синтез комплексных соединений золота и нанокомпозитных материалов на основе полилактида.

Поцелеев В.В.[1], Трофимчук Е.С.[1], Успенский С.А.[2]
1. Московский государственный университет, г. Москва
2. Институт синтетических полимерных материалов, г. Москва

В последнее время активно проводятся исследования по поиску безвредных для организма соединений на основе различных металлов для их применения в диагностике и терапии рака. В частности, значительный интерес прикован к синтезу, модификации поверхности и применению наночастиц золота [1]. Однако наночастицы с трудом выводятся из организма, что вызывает определенное опасение при использовании их в диагностике и терапии рака. Было обнаружено [2], что AuNPs даже в низкой (не летальной) дозе быстро накапливаются внутри клеток, не вызывая их гибели, но в то же время приводя к повышенному стрессу эндоплазматического ретикулума.

Наиболее безопасно применение золота в виде комплексных соединений. Получать комплексные соединения золота возможно в пористых полимерных матрицах. Однако полученный материал должен быть нетоксичным и биорезорбируемым. Поэтому в качестве такой полимерной матрицы был выбран полилактид (ПЛ).

В данной работе изучены комплексные соединение золота с цистеином и представлена методика их синтеза. Проведены комплексные исследования структуры полученных композиций методами ^{1}H-ЯМР, электронной и рентгеновской дифракции. Установлена зависимость размера частиц комплексных соединений от величины pH в растворе методом DLS. Также в работе разработан подход синтеза и инкапсуляции комплексного соединения золота в матрицах ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [3], и исследована кинетика его выделения в раствор фосфатного буфера с pH=9 при 37°C в течение 6 недель.

Данное исследование может послужить дальнейшему развитию синтеза комплексных соединений золота при создании препаратов для тераностики.

1. S. Koryakin. The study of hyaluronic acid compounds for neutron capture and photon activation therapies. Central European Journal of Biology. 9 (2014), 922-930.
2. N. Gunduz. Intracellular Accumulation of Gold Nanoparticles Leads to Inhibition of Macropinocytosis to Reduce the Endoplasmic Reticulum Stress. Scientific Reports. 7 (2017), 40493
3. E. Trofimchuk. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials. Mend Comm, 2020, № 30, p. 171-173.

Стереокомплексообразование амфифильных блок-сополимеров лактида и оксида этилена как перспективная стратегия повышения стабильности мицеллярных носителей для адресной доставки лекарств

Разуваева Е.В.[1], Ястремский Е.В.[1], Бакиров А.В.[1,2], Дмитряков П.В.[1], Пучкова Ю.А.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ РАН, Москва

Мицеллярные структуры типа «ядро-корона» на основе амфифильных блок-сополимеров активно исследуют в качестве потенциальных средств адресной доставки различных лекарственных препаратов. На сегодняшний день одной из актуальных задач в биомедицине является повышение стабильности таких структур, так как мицеллы при попадании в кровоток вследствие резкого разбавления и/или изменения температуры, ионной силы, pH могут распадаться до свободных блок-сополимерных цепей, преждевременно высвобождая молекулы загруженного вещества. В данной работе для повышения стабильности мицелл на основе биосовместимых и биоразлагаемых амфифильных блок-сополимеров поли(лактид)-*б*-поли(этиленоксид) (ПЛА-*б*-ПЭО) использовали физическую сшивку сегментов гидрофобных цепей за счет их стереокомплексообразования.

Серию поли(L,L-лактид)-*б*-ПЭО (П(L,L)ЛА$_x$-*б*-ПЭО$_{113}$) и поли(D,D-лактид)-*б*-ПЭО (П(D,D)ЛА$_y$-*б*-ПЭО$_{113}$) сополимеров с различной длиной гидрофобного блока x = 15, 46, 97 и y = 18, 56, 101 синтезировали полимеризацией с раскрытием цикла L,L- и D,D-лактида соответственно в присутствии макроинициатора метилового эфира поли(этиленоксида) (M_n = 5 кДа) и катализатора 2-этилгексаноата олова (II). Для получения мицелл с повышенной стабильностью П(L,L)ЛА$_x$-*б*-ПЭО$_{113}$ и П(D,D)ЛА$_y$-*б*-ПЭО$_{113}$ энантиомеры смешивали в эквимолярном количестве, в результате чего происходила со-кристаллизация П(L,L)ЛА и П(D,D)ЛА цепей с образованием П(L,L)ЛА/П(D,D)ЛА стереокомплекса, формирование которого подтверждали методами широкоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрией. Влияние стереокомплексообразования П(L,L)ЛА и П(D,D)ЛА цепей на размер, морфологию, термодинамическую и кинетическую стабильность, сорбционную емкость П(L,L)ЛА$_x$/П(D,D)ЛА$_y$-*б*-ПЭО$_{113}$ мицелл, а также скорость высвобождения загруженных модельных лекарственных веществ (доцетаксела и 5-фторурацила) исследовали методами динамического рассеяния света, аналитического ультрацентрифугирования, просвечивающей электронной микроскопии, УФ-спектрофотометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-00071).

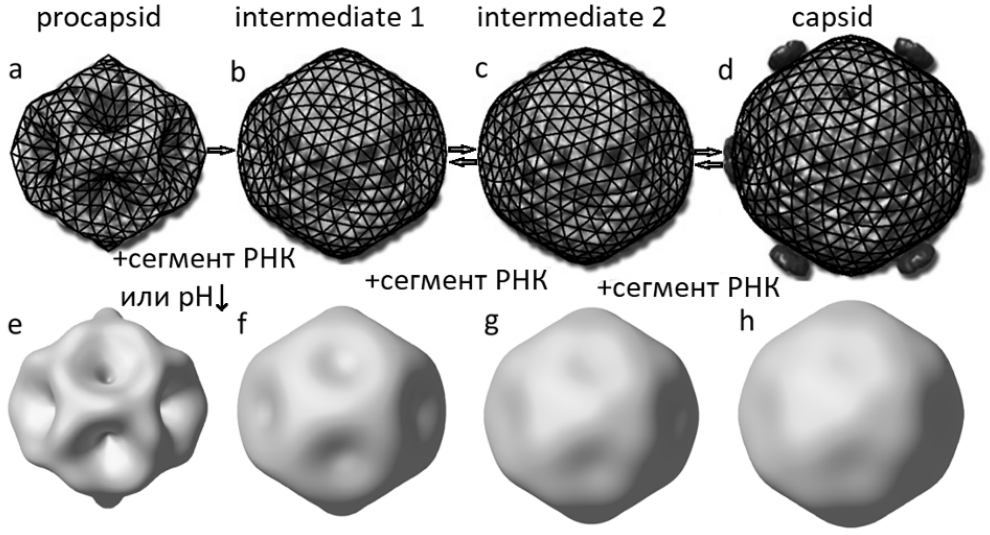
Изменение формы вирусных капсидов при их созревании и при изменении pH окружающего раствора

Рошаль Д.С.,[1] Коневцова О.К.,[1] Рошаль С.Б.,[1] Подгорник Р.[2]
1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону
2. Китайская академия наук, Пекин

Вирусы являются самыми распространенными биологическими объектами на планете и возбудителями одних из самых разрушительных болезней. Понимание физико-химических явлений, происходящих с вирусами (и их оболочками - капсидами) во время их созревания, чрезвычайно важно, поскольку только зрелый вирус способен заражать живые клетки.

Обычно, почти сферическая вирусная оболочка во время загрузки в неё генома увеличивается в объеме и утончается, что приводит к появлению икосаэдрической огранки. Однако другие сценарии, определяемые, в том числе, pH окружающей среды и электростатическими свойства вирусной оболочки также возможны [1].

В докладе анализируются необратимые и обратимые морфологические изменения додекаэдрического прокапсида φ6 при последовательной упаковки 3 сегментов РНК, образующих вирусный геном. В предложенной модели минимизировалась сумма парных взаимодействий отдельных белков и энергии, связанной с кривизной вирусной оболочки [2]. Показано, что формы оболочек, соответствующих второму промежуточному состоянию и капсиду, в основном обусловлены изотропным давлением, которое инкапсидированные сегменты РНК оказывают на стенки оболочки. Выявлены физико-химические особенности экстракции генома из вирусной оболочки in vitro.



Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00105).

1. Roshal, D., Konevtsova, O., Lošdorfer Božič, A., Podgornik, R., & Rochal, S. (2019). *Scientific reports*, *9*(1), 1-9.
2. Konevtsova, O. V., Roshal, D. S., Podgornik, R., & Rochal, S. B. (2020). *Soft Matter*, 16(40), 9383-9392.

Моделирование радикальной полимеризации в микрокапле мономера при обтекании раствором инициатора

Рощин Д. Е., Патлажан С. А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Применение микрожидкостных технологий для создания полимерных микрочастиц и микрокапсул в последние десятилетия показало себя как перспективный и мощный инструмент для создания монодисперсных функциональных микрочастиц [1]. Для дальнейшей разработки и улучшения технологии получения полимерных микрочастиц и микрокапсул важно понимать физико-химические особенности протекания процесса полимеризации в микрообъеме капли. В связи с этим в рамках данной работы решалась задача о моделировании свободно-радикальной полимеризации метилметакрилата при инициировании на границе раздела фаз.

Для моделирования полимеризации в микрообъеме обобщили метод моментов таким образом, что в обыкновенные дифференциальные уравнения, описывающие кинетику полимеризации, были включены диффузионные члены, учитывающие пространственно-временную эволюцию реагентов и продуктов реакции. Коэффициенты диффузии мономера, радикалов и мертвых цепей задавали как функции концентрации полимера и средней длины цепи. В качестве граничных условий на границе капли использовали равновесное значение концентрации инициирующих радикалов, генерирующихся при распаде инициатора. Набор одномерных диффузионно-кинетических уравнений в сферической системе координат решали с использованием библиотеки FiPy [2] и метода конечных объемов.

В результате были получены кинетические зависимости степени конверсии, среднечисленной молекулярной массы и индекса полидисперсности для микрокапель различного диаметра и при разной концентрации инициатора во внешней фазе. Определены поправочные функции для классического уравнения скорости радикальной полимеризации и показано влияние размеров микрокапли на пространственно-временное изменение молекулярной массы и степени полидисперсности образующегося полимера.

Список литературы

[1] Boskovic, D., Loebbecke, S. Synthesis of polymer particles and capsules employing microfluidic techniques. *Nanotechnol. Rev.* 2014, 3(1), pp. 27-38. https://doi.org/10.1515/ntrev-2013-0014

[2] J. E. Guyer, D. Wheeler, J. A. Warren, FiPy: Partial Differential Equations with Python, *Computing in Science & Engineering*, 2009, 11(3) pp. 6-15. doi:10.1109/MCSE.2009.52

Подрешеточный ферримагнетизм в квазисвободном графене

Рыбкин А.Г., Тарасов А.В., Рыбкина А.А., Ерыженков А.В., Шикин А.М.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

На сегодняшний день графен остается одним из наиболее интенсивно исследуемых материалов благодаря своему высокому потенциалу применения в 2D-электронике и спинтронике. Тем не менее, уникальные электронные состояния свободного графена не обладают существенной спиновой поляризацией/расщеплением для разработки устройств с возможностью генерации спин-поляризованных токов. Для использования графена в качестве активного элемента спинтроники требуется усиление спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене.

В данной работе мы синтезировали и исследовали ферримагнитный графен на Au/Co подложке. Проведенные DFT расчеты электронной структуры системы Gr/Au/Co(0001), с периодом (9x9) и содержащей петлевые дислокации, показали, что самосогласованное решение уравнения Шредингера характеризуется ферримагнитным порядком на A и B подрешетках графена. Подобное магнитное упорядочение системы, как оказалось, приводит к появлению запрещенной зоны в K и K’ точках графена и асимметрии его спиновой структуры. Полученные теоретические результаты подтверждаются данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением (spin-ARPES). По экспериментальным данным величина запрещенной зоны составляет 80±25 мэВ, а спиновое расщепление π состояний – 40 и 80 мэВ в окрестностях противоположных K точек при намагниченности слоя кобальта в плоскости поверхности и перпендикулярно направлению ГК. Интерфейс (монослой Au)/Co(0001) с периодическими петлевыми дислокациями играет ключевую роль в передаче обменного взаимодействия на графен, поскольку именно присутствие дислокаций в модели кардинальным образом меняет картину электронной структуры графена, создавая в нем запрещенную зону из-за взаимодействия по типу Хаббарда и неэквивалентности A и B подрешеток. С использованием модели сильной связи было показано, что исследуемая система имеет противоположную по знаку кривизну Берри в противоположных K и K’ точках, что позволяет ее предложить для реализации теоретически предсказанного эффекта Холла с циркулярным дихроизмом. Таким образом, реализация «магнитно-спин-орбитальной» версии графена открывает новые горизонты как для прикладных, так и для фундаментальных исследований с использованием его уникальной электронной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00062).

Интеркаляция буферного слоя графена на SiC(0001) атомами Co и Au для реализации магнитно-спин-орбитального графена

Рыбкина А.А., Фильнов С.О., Тарасов А.В., Ерыженков А.В., Глазкова Д.А., Вилков О.Ю., Бокай К.А., Пудиков Д.А., Данилов Д.В., Лихолетова М.В., Шикин А.М., Рыбкин А.Г.
Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Графен является перспективным материалом для применения в посткремниевой электронике и спинтронике. Одной из наиболее ожидаемых реализаций графена является магнитно-спин-орбитальный графен [1], который состоит из монослоя графена, контактирующего с сильным ферромагнетиком (кобальтом) и тяжелым металлом (золотом). При взаимодействии с кобальтом и золотом графен не только сохраняет свои уникальные характеристики, но и частично перенимает свойства этих металлов - магнетизм и спин-орбитальное взаимодействие. Для проведения транспортных измерений на магнитно-спин-орбитальном графене, перед нами стояла задача синтезировать такой графен на полупроводникой подложке SiC(0001). При этом комбинация сильного спин-орбитального взаимодействия и магнетизма в графен-содержащей системе на SiC может стать перспективной площадкой для наблюдения квантового аномального эффекта Холла в графене.

Для решения данной задачи в работе была осуществлена интеркаляция атомов Co под буферный слой графена на подложке 6H-SiC(0001). Буферный слой графена – это графеноподобная реконструкция поверхности, получаемая в ходе отжига и графитизации монокристалла SiC. Благодаря интеркаляции кобальта под буферный слой происходит его трансформация в монослой графена. В результате такого синтеза формируется квазисвободный монослой графена на магнитном ультратонком слое силицидов кобальта со стехиометрией близкой к CoSi/CoSi2. В исследуемой системе было обнаружено ферромагнитное внутриплоскостное упорядочение магнитных моментов, обусловленное слоем CoSi под графеном [2].

Последующая интеркаляция атомов Au в систему графен/Co-Si/SiC приводит к модификации электронной структуры графена без нарушения линейного характера состояний конуса Дирака [3]. Измерение транспортных свойств показало необычные особенности на полевых и температурных зависимостях продольного и холловского сопротивления. Полученные результаты являются важным шагом для последующего применения магнитно-спин-орбитального графена в спинтронике. Работа проведена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-12-00062.

1. A. G. Rybkin, et al. Nano Letters 18 (3), pp 1564–1574 (2018)
2. A. A. Rybkina, et al., Phys. Rev. B 104, 155423 (2021)
3. А.А. Рыбкина и др. ФТТ, принята к печати (2022)

Компьютерный дизайн органических и биологических полупроводников для создания нейросетевого материала

Савинцева Л.А., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Возможность создания искусственных материалов, обладающих характеристиками нервной ткани, является актуальной проблемой науки о материалах и вычислительной техники. Возникает вопрос о возможности создания нейроморфного материала, работающего на основе межмолекулярного электронного переноса. Такой материал будет наиболее подходящим для реализации т.н. «жидких» нейронных сетей, а также, если его рассматривать как вычислительную систему (искусственную нейронную сеть, ИНС) позволит добиться высокой плотности вычислительных элементов, их трехмерной организации и высокой вычислительной эффективности.

Для функционирования в качестве ИНС молекулы материала должны обладать высокой способностью к межмолекулярной передаче заряда и выполнению базовых логических операций. Целью настоящей работы является поиск материалов со структурой «ядро с ответвлениями», способных к проявлению указанных нейроморфных свойств. Поскольку в природе известны молекулы, участвующие в процессах электронного переноса, в данной работе мы рассматриваем ряд биомиметических систем (порфирины, хиноны, фталоцианин, фитол и азотистые основания), а также известные органические полупроводники, относящихся к классу дициановинилолиготиофенов, полициклические ароматические углеводороды, нормальные π-сопряженные углеводороды.

С этой целью проведен расчет геометрической и электронной структуры рассматриваемых молекул методами DFT (B3LYP/6-311+G(d,p) и M06-2X/cc-pVTZ). На этой основе выполнена параметризация силового поля OPLS-AA для их олигомеров, и методом молекулярной динамики моделирована упаковка аморфного и кристаллического материала. В полученном фрагменте материала проводился расчет параметров электронного переноса в рамках модели ZINDO. Установлены наиболее перспективные структуры мономеров. В моделируемых материалах вычислены парные элементы связи и скорости переноса для каждой пары молекул, оценены подвижности носителей заряда и траектории переноса заряда. В большинстве материалов преобладает дырочная проводимость, а структура молекул «ядро с ответвлениями» значительно увеличивает количество межмолекулярных контактов, что, в свою очередь, повышает вероятность межмолекулярного переноса.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства ННГУ “Приоритет2030” (проект Н-473-99)

Сверхкритический диоксид углерода как среда в модификации полимеров, синтезе супрамолекулярных структур и создании новых эффективных материалов на их основе

Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р.
ИНЭОС РАН, г. Москва

Доклад посвящен использованию сверхкритического диоксида углерода СК CO_2 в модификации полимеров и разработке новых эффективных материалов. В качестве модификаторов рассматриваются как сам флюид, так и функциональные добавки, вводимые в матрицы с помощью импрегнации или реакционного осаждения из раствора в СК CO_2. Разница между этими процессами заключается в наличии диффузии ФД по свободному объему матрицы, которая характерна для эластомеров и частично кристаллических полимеров, и не наблюдается в высококристаллических полимерных, карбоновых, металлооксидных и других жестких матрицах. В последнем случае осаждение происходит только на поверхность. Как результат модификации чистым СК CO_2 обсуждаются материалы для медицинской трибологии и высоко эффективные диэлектрики. В качестве ФД представлены наночастицы переходных металлов и соответствующие материалы: метало-полимерные нанокомпозиты с антифрикционными, антимикробными и фунгицидными свойствами, метало-карбоновые и метало-метало-оксидные нанокомпозиты с каталитическими свойствами, красители и окрашенные полимеры, мономеры и адгезионно прочные полимер-полимерные композиты из несовместимых полимеров, БАВ и гибридные полимерные нанокомпозиты, содержащие лекарственный компонент и наночастицы металлов.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации.

Прогнозирование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd и тернарных наночастицах Pt-Pd-Ni с использованием атомистического и термодинамического моделирования

Самсонов В.М., Талызин И.В., Романов А.А., Жигунов Д.В.
ТвГУ, Тверь

Поверхностная сегрегация, т.е. перераспределение компонентов между центральной областью наночастицы и ее поверхностным слоем может выступать в роли как желательного, так и нежелательного явления. В работе [1] нами была выдвинута гипотеза о взаимосвязи между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных металлических наночастицах A-B и степенью стабильности альтернативных наноструктур ядро-оболочка A@B и B@A (символ перед знаком @ отвечает ядру частицы). В соответствии с этой гипотезой, стабильной должна быть та из двух указанных альтернативных наноструктур, оболочка которой отвечает сегрегирующему к поверхности компоненту. В [2] был сделан вывод о том, что адекватнее вести речь не о стабильной или нестабильной структуре, а о степени их стабильности. Было предложено считать более стабильной ту из двух наноструктур A@B и B@A, которой отвечает большее время стабильности.

Наночастицы Pt, Pd, а также бинарные наночастицы Pt-Pd, включая наноструктуры Pd@Pt и Pt@Pd, представляют интерес как нанокатализаторы. Поверхностная сегрегация в бинарных наночастицах Pt-Pd с исходным однородным распределением обоих компонентов изучалась с использованием атомистического (молекулярно-динамического) и термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование основывалось на применении уравнения Батлера, использовавшегося нами ранее в [1, 2] для других бинарных наносплавов. Было установлено, что Pd сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. Одним из следствий является более высокая стабильность наноструктур Pt@Pd по сравнению с Pd@Pt. Было также исследовано влияние третьего компонента – Ni на перераспределение двух других компонентов в тернарных наночастицах Pt-Pd-Ni.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. P. 119-133.
2. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Alymov M.I. // Computational Materials Science. 2021. V. 199. Art. № 110710.

Моделирование процесса избирательной коррозии в наносплавах на основе платины как способа синтеза биметаллических наночастиц

Савина К.Г., Григорьев Р.Е., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Богданов С.С., Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М.
ТвГУ, Тверь

В настоящее время активно развиваются методы синтеза биметаллических наночастиц. Одним из методов получения биметаллических наночастиц, в том числе пористых наночастиц, обладающих высокой каталитической активностью, является избирательная коррозия [1, 2]. В данной работе в качестве объектов исследования выбраны биметаллические наночастицы Ni-Pt с начальным числом атомов N=3000. На рис. 1 показана эволюция энергетического спектра биметаллической наночастицы Ni-Pt от исходного состояния до удаления 1200 атомов по методике, описанной в [1, 2]. Полученные результаты будут сопоставляться с результатами, полученными для системы Cu-Pt [3].

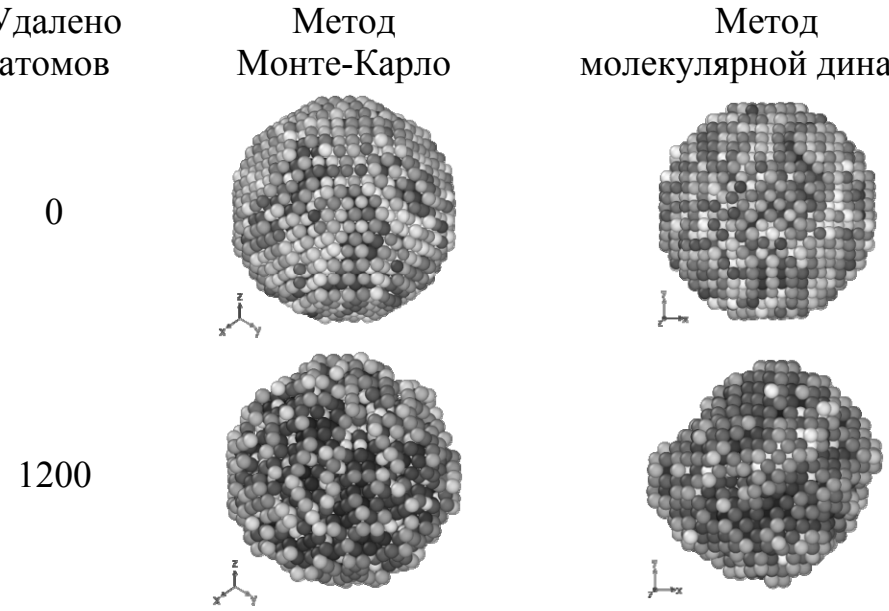


Рис. 1, Энергетический спектр биметаллической наночастицы Ni-Pt в процессе избирательной коррозии. Диапазон изменения потенциальной энергии -3,0629 *-5,83549 эВ/атом.*

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проект № 20-33-90192).

1. Мясниченко В.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 487-499.
2. Maruya K., Yamauchi R., Narushima T. et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. no. 4. P. 2999-3003.
3. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1658. Art. № 012048. 6 p.

Изучение особенностей реакций гидрирования ненасыщенных углеводородов параводородом

Свиязов С.В.[1,2], Буруева Д.Б. [1,2], Сальников О.Г. [1,2], Козиненко В.П. [1,2], Коптюг И.В. [1]

1. Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Одним из наиболее перспективных методов гиперполяризации ядерных спинов является индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ). Недавно была разработана перспективная каталитическая система для селективного гидрирования ацетилена - одноатомный катализатор Pd, нанесенный на дефектный графит-алмазный композит – Pd_1/ND@G. Также был разработан катализатор с другим распределением Pd (в виде кластеров) – Pd_n/ND@G. Оба катализатора продемонстрировали замечательные характеристики в селективном гидрировании пропина в пропилен. При этом было показано, что катализатор с одноатомным распределением палладия Pd_1/ND@G значительно более активен в парном присоединении водорода к пропину по сравнению с катализатором Pd_n/ND@G - для Pd_1/ND@G максимально наблюдаемое усиление сигнала ЯМР для продукта реакции (пропилена) составило порядка 89, в то время как для Pd_n/ND@G - 15.

Перенос поляризации с ядер ^{1}H на ядра ^{13}C интересен для изучения механизмов релаксации в газовой фазе. В данной работе получали гиперполяризованный пропан в реакции гетерогенного гидрирования пропилена параводородом на Rh/TiO_2. Далее поляризацию переносили с ядер ^{1}H на ядра ^{13}C пропана с помощью импульсной последовательности PH-INEPT. В результате максимальная наблюдаемая поляризация на ядрах ^{13}C составила 0.07±0.01% и 0.030±0.006% для метильной группы [1-^{13}C]пропана и метиленовой группы [2-^{13}C]пропана соответственно. В итоге в данной работе удалось впервые зарегистрировать спектры ЯМР ^{13}C гиперполяризованного газа.

Для каталитического получения ядерных спиновых изомеров этилена перспективно использовать катализаторы гомогенного гидрирования. В данной работе использовался катализатор Уилкинсона ($[Rh(PPh_3)_3Cl]$) для селективного гидрирования ацетилена до этилена в $CDCl_3$. Было показано, что в спектрах ЯМР ^{1}H раствора сразу после гидрирования параводородом наблюдаются сателлитные сигналы, за счет естественного содержания изотопа ^{13}C, что косвенно подтверждает обогащение спиновых изомеров этилена.

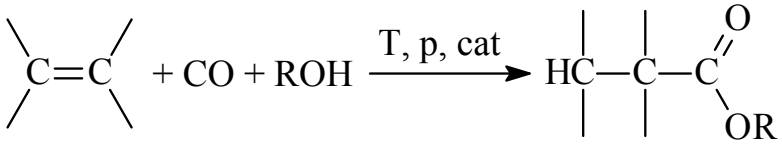
Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-29-10003_мк).

Алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений: достижения последних десятилетий

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

Интерес к алкоксикарбонилированию ненасыщенных соединений как способу получения сложных эфиров не утихает благодаря широким возможностям этого синтетического метода. В данном методе соблюдается экономия атомов в связи с благоприятной стехиометрией реакции (продуктами, как правило, являются лишь изомерные сложные эфиры), что соответствует принципам создания безотходных производств:



Использование в качестве карбонилирующего агента CO открывает перспективу перехода на возобновляемые сырьевые источники. Возможность достижения высокого выхода целевого продукта в мягких условиях обеспечивается использованием эффективных катализаторов – в основном гомогенных каталитических систем на основе соединений палладия и промотирующих добавок органофосфинов и сильных протонных кислот.

В последние десятилетия активно развивались следующие направления исследований реакций алкоксикарбонилирования:

1) поиск наиболее эффективных органофосфиновых промоторов, результатом которого стала разработка высоко активных и селективных палладийдифосфиновых каталитических систем (в том числе для изомеризационного алкоксикарбонилирования длинноцепочечных алкеновых соединений с интернальной кратной связью, приводящего к образованию сложноэфирных продуктов преимущественно линейного строения);

2) замена протонных кислот-сокатализаторов на кислоты Льюиса или H_2, что является фактором подавления изомеризации ненасыщенных соединений, повышения селективности реакции по продуктам линейного строения и снижения коррозионной активности реакционной среды;

3) разработка эффективного рецикла гомогенных катализаторов, что открыло возможность их многократного использования и нашло применение на минипроизводствах отдельных продуктов.

Кроме того, было осуществлено гетерогеннокаталитическое алкоксикарбонилирование с использованием нанесенных палладиевых и рутениевых катализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, https://rscf.ru/project/22-23-00102.

Влияние химической структуры диангидрида на физико-химические свойства полиимидов на основе несимметричного 3,4-оксидианилина

Солдатова А.Е.[1], Цегельская А.Ю.[1], Монахова К.З.[1], Ханин Д.А[2], Бурть Е.С.[3], Плиско Т.В.[3], Кузнецов А.А.[1]

1. ИСПМ РАН, Москва
2. ИНЭОС РАН, Москва
3. ИФОХ НАН Беларуси, Минск

Ароматические полиимиды – класс полимеров, обладающих набором уникальных свойств, таких как высокие термо-, теплостойкость, радиационная стойкость, высокие механические свойства, широкий диапазон температуры эксплуатации (от криогенных до 400 °С) и т. д. Однако, в то же время, вследствие жесткой структуры и сильных межмолекулярных взаимодействий ароматические полиимиды обладают существенными недостатками – плохая растворимость в органических растворителях и высокая вязкость расплава, а также высокие температуры при переработке [1].

В данном исследовании синтезирована серия полностью ароматических полиимидов на основе несимметричного 3,4-оксидианилина и диангидридов различной структуры как с жесткими, так и с гибкими фрагментами. Для синтеза ПИ был использован оригинальный метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [2]. Изучено влияние структуры диангидрида на термические и механические свойства, растворимость и кристалличность полиимидов, отмечено влияние метода синтеза ПИ на формирование кристаллической фазы в сравнении с другими исследованиями. Все полученные полимеры были охарактеризованы различными методами, структура доказана ИК- и ^{1}Н ЯМР спектроскопией, термические свойства методами ДСК, ТМА и ТГА и т.д. Кроме того, в качестве мембран для разделения смеси изопропиловый спирт-вода методом вакуумной первапорации были изучены синтезированные ПИ, растворимые в низкокипящих растворителях.

1. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / М.Ю. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium //High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х21РМ-058

Распределение концентраций положительных и отрицательных ионов в тропосфере

Степанов И.Г.[1], Бычков В.Л.[2], Голубков Г.В.[1,3], Голубков М.Г.[1]
1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Информация о распределении концентраций ионов в нижней атмосфере Земли на высотах до 40 км имеет большое теоретическое и прикладное значение, поскольку они определяют электропроводность нижней атмосферы и существенно влияют на формирование заряда тропосферы и облаков. Важнейшую роль в образовании ионов в тропосфере играет процесс фотоионизации с участием космических лучей, который является основным на высотах от 5 км до 25 км. В нижних слоях атмосферы основную роль при образовании однозарядных ионов играет естественная радиоактивная радиация от поверхности почвы, т.е. γ-излучение. Цель данного исследования заключалась в определении альтитудной зависимости концентрации ионов, образующихся в тропосфере в спокойной геомагнитной обстановке под действием космических лучей и радиоактивного γ-излучения от поверхности почвы.

В представленной работе рассмотрен процесс формирования сложно заряженных грозовых облаков, обладающих слоями положительных и отрицательных ионов и крупных ионных кластеров (см. Рис. 1), появляющихся в тропосфере под действием космических лучей. Для расчета концентраций ионов разработана кинетическая модель, включающая 34 компонента и 102 реакции. Расчет проведен с использованием программного пакета KINET.

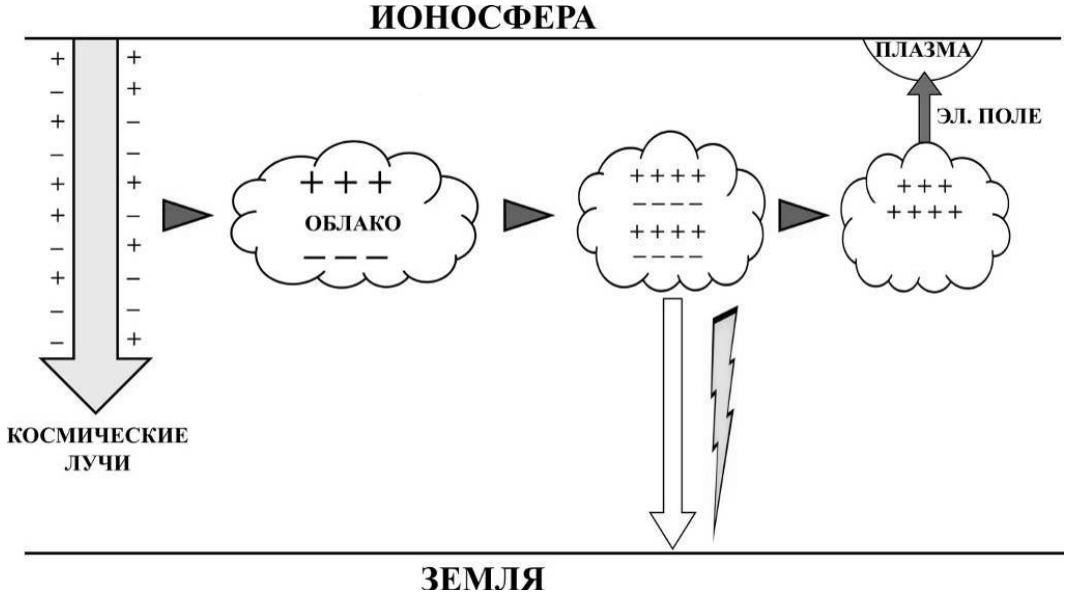


Рис. 1. Схема формирования электрических полей в ионосфере при заряжении слоистых облаков.

Показано, что ионизация воздуха космическими лучами на высотах от 5 до 35 км приводит к образованию слабоионизованной плазмы, состоящей в основном из ионов O_2^-, O_2^+ и O_4^+. Получены временные зависимости концентраций ионов в тропосфере, зависимости распределения концентраций основных тропосферных ионов по высоте (см. Рис. 2), рассчитанные при различных значениях магнитной жесткости, что отвечает разным точкам географической локации. Установлено также, что ионизация воздуха естественной радиоактивностью в приземном слое значительно слабее ионизации космическими лучами.

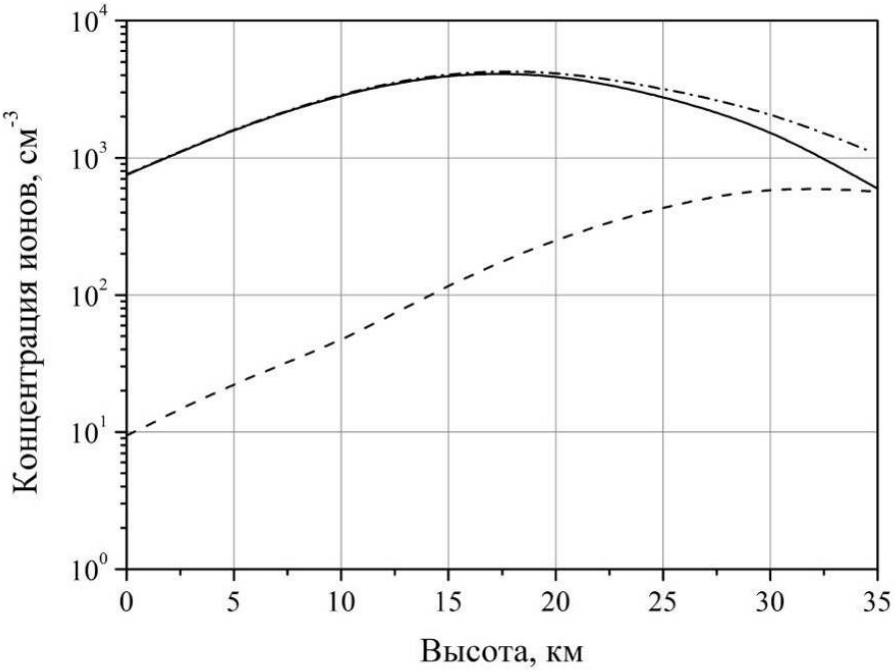


Рис. 2. Альтитудные зависимости концентраций ионов O_2^-, O_2^+ и O_4^+ при значениях магнитной жесткости ξ = 0–0.6·10^9 Тл·м.

Данные о распределении концентрации ионов в тропосфере позволяют реализовать газовые разряды и искусственно стимулировать выпадение осадков без применения дорогостоящих химических реагентов, таких как, например, AgI. Кроме того, интерес к рассмотренным процессам обусловлен фундаментальными проблемами, связанными с глобальной спутниковой навигацией и дистанционным зондированием поверхности Земли.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер темы 122040500060–4).

Новый подход к синтезу ацетата платины(2+), недоступного ранее прекурсора в гомогенном и гетерогенном катализе

Столяров И.П., Демина Л.И., Фатюшина Е.В.
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Ацетат платины $Pt_4(OAc)_8$ мог бы представлять для катализа интерес не меньший чем ацетат палладия $Pd_3(OAc)_6$. Эти соединения растворимы в органических растворителях, довольно лабильны и проявляют каталитическую активность в растворах, не содержат каталитических ядов (серы, галогенов и др.), легко восстанавливаются до металла. Но $Pd_3(OAc)_6$, в отличие от ацетата платины, широко применяется в технике для приготовления металлических катализаторов на носителях. Это связано с тем, что чистый ацетат палладия давно производится промышленностью, а известный более 50 лет промышленный метод синтеза ацетата платины не позволяет получать его в виде индивидуального соединения. Более того, не существует и лабораторных методов получения ацетата и др. карбоксилатов Pt(2+). В лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН последние годы ведется работа с гетероядерными ацетатными комплексами Pd(2+) и Pt(2+). При восстановлении их водородом в сравнительно мягких условиях получены интерметаллиды или тв. растворы металлов, проявляющие высокую активность и избирательность в ряде каталитических процессов и в топливных элементах. Исходные гетероядерные комплексы Pt(2+) получали взаимодействием «ацетатной платиновой сини» (олигомерного комплекса переменного состава, содержащего платину в степени окисления (2+) и (3+)) с ацетатами металлов или реакцией гидроксоплатинатов $MPt(OH)_6$ и $M_2[Pt(OH)_6]_3$ с уксусной кислотой. В последнем случае механизм реакции явно непрост и кислотно-основное взаимодействие сопровождается окислительно-восстановительным процессом. Не удивительно, что выход гетероядерных комплексов при этом варьирует от почти 100% до нескольких процентов от теории. Для того чтобы получать гетероядерные комплексы платины с высоким выходом и изучать их каталитические свойства желательно разделить сложные реакции на простые стадии, что может снизить вероятность побочных реакций. Простейший механизм образования гетероядерных ацетатных комплексов реализуется в реакциях ацетата Pt(2+) с ацетатами др. металлов, он был нами ранее изучен. Поэтому поиск простого метода синтеза ацетата Pt(2+) был вполне сознательным. Нам удалось подобрать условия, при которых взаимодействие комплексной кислоты $H_2[Pt(OH)_6]$ с ледяной уксусной кислотой сопровождалось восстановлением Pt(4+) только до Pt(2+) и обменом ацидолигандов. Ацетат платины легко реагирует с ацетатами др. металлов, строение гетероядерных комплексов изучено РСтА. Другие подробности и результаты испытания комплексов в каталитических реакциях будут представлены в устном докладе.

Получение поверхностно-модифицированного SiO_2 – матрицы-носителя контрастных агентов для энергочувствительной компьютерной томографии

Суслова Е.В.[1], Новоторцев Р.Ю.[1], Шашурин Д.А.[2], Шелков Г.А.[3]

1. Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва
2. Факультет фундаментальной медицины, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
3. Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Энергочувствительная компьютерная томография (эКТ) представляет собой экспериментальный метод для биологических и медицинских исследований, позволяющих определять рентгеновскую плотность исследуемых объектов и визуализировать их зоны с различным составом. Наибольшая эффективность эКТ достигается при использовании контрастных агентов (КА) с содержанием элементов, отличающихся по своим спектральным линиям от биоэлементов.

В проводимой авторами работе в качестве КА для эКТ используются композиты на основе Ln_2O_3 и матрицы-носителя SiO_2. Использование SiO_2 позволяет стабилизировать наночастицы Ln, а также упрощает синтез КА с необходимыми фармакокинетическими параметрами. Поверхность SiO_2 может быть модифицирована молекулами с высокой аффинностью к биополимерам для достижения селективного контрастирования.

Настоящая работа посвящена разработке и оптимизации контролируемой модификации поверхности SiO_2 3-аминопропилтриэтоксосиланом. Получен ряд поверхностно-модифицированных образцов SiO_2 при адсорбции 3-аминопропилтриэтоксосилана из раствора толуола, при щелочном гидролизе 3-аминопропилтриэтоксосилана в присутствии SiO_2, или при обработке парами 3-аминопропилтриэтоксосилана в атмосфере воздуха и в вакууме. Все продукты исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии и низкотемпературной адсорбцией азота. Показано, что во всех случаях на поверхности SiO_2 появляются функциональные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-15-00072).

Моделирование времен жизни носителей заряда в металлорганических координационных полимерах: теоретические аспекты и эффективные вычислительные подходы

Сызганцева О.А., Сызганцева М.А.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) ввиду обширного потенциала для модуляции их электронных свойств привлекают всё большее внимание в тех прикладных областях, где необходимо управление фотоиндуцированными процессами: в фотокатализе, сенсорике и фотовольтаике [1-2]. Для этих целей особенно важно контролировать время жизни носителей заряда в возбужденном состоянии и пути их рекомбинации. Однако до недавнего времени эти характеристики МОКП оставались неизученными. В нашей работе [3] впервые были теоретически смоделированы пути и характеристические времена жизни носителей заряда на примере МОКП UiO-66-NH_2(Zr), что позволило разрешить имеющиеся в литературе противоречия относительно скоростей электрон-дырочной рекомбинации в этом соединении и показало принципиальную возможность использования подобного подхода для интерпретации экспериментальных данных зондовой спектроскопии нестационарного поглощения и фотолюминесценции. При этом безызлучательная рекомбинация в МОКП была выявлена в качестве доминирующего канала перехода в основное электронное состояние. Ввиду высокой ресурсозатратности моделирования таких процессов, был разработан эффективный вычислительный подход [4], ускоряющий и упрощающий основные лимитирующие стадии расчета. С его помощью было исследовано влияние модификации структурных фрагментов – металлических узлов и лигандов, на процессы безызлучательной рекомбинации в МОКП [5,6]. Использованная методология открывает широкие возможности для прямого моделирования рекомбинационных процессов в МОКП [3,4] из первых принципов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Литература:

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, 141, 6271-6278
[2] *Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 17611-17619
[3] *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 5041-5046
[4] *J. Phys. Chem. A*, 2021, 125, 9700–9706
[5] *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124, 24372-24378
[6] *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12, 829–834

Бифункциональные катализаторы для получения ценных химических продуктов из растительных полимеров

Таран О.П.[1,2], Громов Н.В.[2], Пармон В.Н.[2]
1. ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
2. ИК СО РАН, Новосибирск

Наиболее распространенное и перспективное для промышленной переработки углеродсодержащее растительное сырье − лигноцеллюлозная биомасса (отходы древесины, твердые отходы сельского хозяйства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника и т.п.), высокопродуктивные травянисты культуры (мискантус, просо и др.). Основные компоненты лигноцеллюлозы: целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%), лигнин (15-30%) − биологические полимеры. Традиционные подходы, основанные использования монофункциональных твердых катализаторов, не являются продуктивными для их переработки. Применение бифункциональных катализаторов обеспечивает эффективное превращение таких субстратов в продукты, т.к. позволяет интегрировать каталитические стадии, предотвратить образование побочных продуктов, исключить стадии разделения.

Каталитическое восстановительное фракционирование древесины в водно-спиртовых растворах в присутствии твердых катализаторов Ru/C на основе окисленного углеродного носителя Сибунит позволяет получать ароматические мономеры из лигнина и твердый целлюлозный остаток [1].
Полисахариды (целлюлоза, гемицеллюлозы), полученные после выделения лигнина, могут перерабатываться в востребованные продукты. Наночастицы Ru, закрепленные на цезиевых солях гетерополикислот или карбиды вольфрама, катализируют образование многоатомных спиртов (сорбитола, маннитола, этилен и пропиленгликоля) в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы [2]. Применение Mo-V-P гетерополикислот, содержащих кислотные и окислительные центры позволяет получать из целлюлозы муравьиную кислоту с высокими выходами [3]. Разработаны катализаторы на основе углеродного материала Сибунит (окисленного и/или сульфированного), а также ZrO2 для гидролиза и дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ [4,5].

Работа поддержана грантами РНФ (21-73-20269), РФФИ (20-03-00636).

[1] Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. //Catalysts. 2021. V. 11. P. 1362.
[2] Gromov N., Medvedeva T., Rodikova Y., Timofeeva M., Panchenko V., Taran O.. et. al. //Biores. Technol. 2021. V. 319. P. 124122.
[3] Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., et. al. // Catal. Today. 2016. V. 278. P. 74-81.
[4] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., et. al. //Topics Catal. 2018. T. 61. C. 1912.
[5] Gromov N. V., Taran O. P., Semeykina V. S., et. al. //Catal. Let. 2017. V. 147. P. 1485.

Новые методики использования фотоэмиссии для анализа валентности и магнетизма поверхностных атомов 4f материалов на примере систем $EuIr_2Si_2$ и $TbRh_2Si_2$

Тарасов А.В.[1], Вялых Д.В[2,3], Креллнер К.[4], Усачев Д.Ю.[1]

1. Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
2. Международный физический центр в Доностии, Сан-Себастьян, Испания
3. Ikerbasque, Баскский фонд науки, Бильбао, Испания
4. Франкфуртский университет Гете, Франкфурт-на-Майне, Германия

Несмотря на существование многих хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов изучения магнитных свойств твердых тел, стоит отметить, что среди этих методов только фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) может обеспечить очень сильную поверхностную чувствительность, которая является необходимой для анализа поверхностей и границ раздела в многослойных наноструктурах.

В данной работе продемонстрированы новые возможности использования ФЭС для исследования 4f материалов на примере двух систем: $EuIr_2Si_2$ и $TbRh_2Si_2$. Оба этих материала имеют две возможные поверхностные терминации с атомами редкоземельных элементов (РЗ) и Si на поверхности. Основной задачей, поставленной нами при изучении этих систем, было выяснить, насколько их поверхностные магнитные свойства могут отличаться от объемных.

В результате проведённой работы, были разработаны новые методики использования ФЭ, позволяющие нам анализировать свойства слоистых 4f-материалов с акцентом на магнетизм и валентность редкоземельных ионов при отсутствии или наличии воздействия кристаллического поля на основное состояние. Проведенный анализ показывает, что информация об ориентации и значениях магнитных 4f моментов может быть получена из фотоэлектронной дифракции с возбуждением 4f-оболочки. Кроме того, было продемонстрировано, что анализ формы линий 4f-спектров может быть эффективно использован для оценки свойств основного состояния РЗ ионов в отдельных атомных слоях на поверхности и вблизи нее. По существу, это позволяет нам понять то, как магнитные 4f моменты ориентированы в отдельных РЗ слоях и насколько могут отличаться их направления для различных поверхностных терминаций и связанных с ними РЗ слоев по отношению к объему.

Мы благодарим за поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [Грант № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)].

Диссоциативный распад молекул пентахлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола при взаимодействии с электронами низких энергий

Таюпов М.М., Пшеничнюк С.А., Сафронов А.М., Поглазов К.Ю.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Ранее нами был предложен механизм моделирования процессов воздействия токсичных веществ во внутриклеточной среде с помощью методов масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов и теории функционала плотности (ТФП) [1-3]. Согласно выдвинутым предположениям, активные радикалы могут быть образованы благодаря «метаболической активации» субстрата вторым электроном по механизму диссоциативного захвата электрона. В данном случае, при диссоциации, из исходной молекулы могут образоваться как сами активные радикалы, так и нейтральные фрагменты, являющиеся токсичными соединениями, что приводит к смерти живых клеток, контактирующих с ними.

В представленной работе продолжены исследования резонансного захвата медленных (0–15 эВ) электронов молекулами токсичных соединений. Данный процесс, в газовой фазе, был рассмотрен для пентахлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола. Образованные фрагментные отрицательные ионы были исследованы масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий интерпретированы с помощью ТФП-расчетов.

Анализ каналов распада молекулярных отрицательных ионов на стабильные фрагменты, использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении ТФП, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов и соответствующих им нейтральных фрагментов. Было показано, что в диапазоне энергий существующих во внутриклеточной среде электронов (0-4 эВ), при диссоциативном захвате электронов в этих веществах образуется достаточно большое количество токсичных и потенциально токсичных фрагментов.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

[1] S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, Can mitochondrial dysfunction be initiated by dissociative electron attachment to xenobiotics? //Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 9125.
[2] Таюпов М. М. и др. Методы спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала плотности для моделирования биологической активности производных хиноксалина //Математическая физика и компьютерное моделирование. – 2021. – Т. 24. – №. 2. – С. 54-67.
[3] Pshenichnyuk S. A. et al. Electron attachment spectroscopy as a tool to study internal rotations in isolated negative ions //Physical Review Research. – 2020. – Т. 2. – №. 1. – С. 012030.

Кристаллические и стеклообразные неорганические полупроводники с повышенной пластичностью

Тверьянович Ю.С., Смирнов Е.В.
СПБГУ, Санкт-Петербург

Современная электроника стоит перед задачей создания пластичных полупроводниковых материалов. Электронная промышленность адаптирована к работе с кристаллическими неорганическими полупроводниками. Поэтому придание пластичности этим материалам была бы оптимальным решением. Однако они образованы ковалентными связями, характеризуемыми направленностью и короткодействием, и поэтому отличаются высокой хрупкостью. Было обнаружено, что халькогениды серебра обладают пластичностью сравнимой с пластичностью элементарных металлов [1]. Твердых растворы на основе Ag_2S(ТР) при ширине запрещенной зоны близкой к 1 эВ обладают столь высокой пластичностью, что из них холодной прокаткой можно получить проволоку и фольгу толщиной в десятки микрон (см.рис.). Такое удивительное сочетание свойств объяснено сосуществованием наряду с направленными ковалентными связями серебро-халькоген ненаправленных металлофильных связей серебро-серебро [1,2].

В докладе описываются свойства высокопластичных кристаллических полупроводников и стеклообразных полупроводников (СП) с повышенной пластичностью [3] на основе халькогенидов серебра и золота.Холодная прокатка ТРне изменяет их электрические свойства и не создает остаточные напряжения. СП с высоким содержанием Ag_2Se демонстрируют кратное увеличение пластичности при сохранении высокой температуры размягчения

Фольга, полученнаяхолодной прокаткойТР.

Работа поддержана грантом РФФИ N20-03-00185. Экспериментальные данные полученны на оборудовании Научного парка СПБГУ (МАСВ, ОЛМИВ, Р-ДМИ, Т-ГКМИ, ФМИП, ЦДФММФН).

[1] Y.Tveryanovich, T.Fazletdinov, A.Tverjanovichet all // *Russ. J. Gen. Chem.*(2020), 90, 11, 2203–2204
[2] R.A. Evarestov, A.I. Panin, Y.S. Tverjanovich // *J. Comp. Chem.*(2021), 42, 4, 242-247
[3] Y.Tveryanovich, T.Fazletdinov, A.Tverjanovichet all // *Chem. Mater.* (2022), 34, 6, 2743–2751

Численное моделирование сжигания газообразных продуктов пиролиза полиэтилена, полипропилена и автомобильных шин

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В., Черепанова Т.Т.
ФИЦ ХФ РАН, Москва.

Одним из путей утилизации отходов химической промышленности является сжигание газообразных продуктов их пиролиза (ГПП). В последнее время активно рассматривается использование детонационного сжигания (ДТС), предположительно имеющего ряд преимуществ, перед традиционным дефлаграционным (ДФС). В то же время, современные экологические нормативы требуют необходимости сравнительного анализа продуктов сжигания ГПП. В работе посредством численного моделирования проведен анализ продуктов ДТС и ДФС ГПП полиэтилена, полипропилена и автомобильных шин. В расчетах использовался пакет программ CHEMKIN-Pro с использованием детального кинетического механизма при условиях V=constant и P_0 = 1 атм для стехиометрических смесей ГПП с воздухом. Исходные концентрации ГПП были взяты из литературы. Начальная температура ДФС сжигания была оценена из расчетов ламинарной скорости пламени ГПП при P_0= 1 атм и T_0= 298 К и составила в усредненном значении 2300 К. Начальная температура для ДТС была принята равной 2800 К. В расчетах изучалась кинетика образования CO, CO_2, CH_2O, NO, NO_2, HCN только в газовой фазе без процессов конденсации. Теплообмен с внешней средой и гетерогенные реакции на поверхности не учитывались. Численное моделирование показало одинаковый характер формирования продуктов при ДТС и ДФС для всех трех ГПП. Переход от ДФС к ДТС приводит к незначительному росту выхода CO и снижению выхода CO_2, при заметном увеличении выхода NO и NO_2. Выход CH_2O и HCN в обоих случаях сжигания характеризуется ярко выраженным достижением максимума за несколько микросекунд и быстрой убылью до квазиравновесного состояния с концентрациями намного меньше 1 *ppm*. Повышение P_0 до 5 атм, не меняет характера выхода CO, CO_2, CH_2O, NO, NO_2, HCN для всех ГПП, ускоряя при этом сам процесс.

Работа выполнена по теме Госзадания ФИЦ ХФ РАН № 122040500073-4

Уникальные физико-химические и электронные свойства поверхностей топологических изоляторов V_2VI_3

Терещенко О.Е.
ИФП СО РАН, Новосибирск

Интерес к изучению поверхностей (0001) V_2VI_3 (Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3) связан с проявлением этими соединениями свойств топологических изоляторов (ТИ), открытых 15 лет назад. Особенность строения зонной структуры ТИ состоит в том, что на поверхности таких кристаллов отсутствует запрещенная зона, тогда как в объёме она составляет величину ~0.25–0.4 eV. Зависимость энергии электронов от их квазиимпульса на поверхности ТИ является линейной функцией, то есть носители заряда ведут себя как безмассовые частицы. Кристаллическая решетка соединений Bi_2VI_3 (VI= Se, Te) состоит из квинтетов (пять плотноупакованных слоев Te-Bi-Te-Bi-Te), соединенных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Изучение связи между химическими, структурными и электрофизическими свойствами поверхностей (0001) соединений V_2VI_3 является актуальным для выяснения корреляции с ТИ свойствами этих кристаллов.

Задача данной работы состоит в изучении химических и электронных свойств поверхностей скола (0001) Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 методом фотоэмиссии с использованием синхротронного излучения. В работе показана инертность поверхностей Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 к окислению: после месяца хранения образцов на воздухе на поверхности не обнаружено наличие кислорода и оксидов. Впервые экспериментально и расчетами из первых принципов объяснен механизм окисления поверхности (0001) Bi_2Se_3. Доказано, что наличие вакансий на поверхности Bi_2Se_3 (0001) приводит к формированию химической связи атомов висмута второго слоя с атомами кислорода через разрыв связи в молекулах O_2 и NO_2. Бездефектная поверхность (0001) Bi_2Se_3 остаётся инертной к окислению после долгого (несколько месяцев) хранения образцов на воздухе. Изучен p-n переход на поверхности (0001) Bi_2Te_3. Доказано наличие 2D электронного газа на поверхности (0001) как в p-, так и n- области. В работе обсуждаются результаты спин-зависимой фотоэмиссии из поверхностных состояний ТИ. Стабильность поверхностей ТИ и высокая степень спиновой поляризации в нижней и верхней частях конуса Дирака расширяет возможности использования этих материалов в приложениях спинтроники, в частности, при создании ТИ приборов на p-n переходах и затворах.

Работа поддержана проектом РФФИ № 21-52-12024.

Методы цифровой 2D- и 3D-печати компонентов электроники и электрохимических устройств

Титков А.И., Мальбахова И.А., Багишев А.С., Воробьев А.М., Борисенко Т.А., Логутенко О.А.
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Аддитивные технологии (АТ) имеют огромный потенциал роста и развития, особенно в областях, которые характеризуются высокой сложностью изделий, необходимостью индивидуальной модификации, большей свободой дизайна изделия, упрощенной сборкой и быстрым повторным проектированием. С развитием печатной и носимой электроники, интернета вещей, персонализированной медицины, «зеленых» технологий в энергетике активно исследуются и разрабатываются новые типы АТ, такие как 3D-микро/нанопечать (в том числе печать металлом), «биопечать», печать на 3D-объектах, 4D-печать и различные варианты гибридной печати для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов [1].

В докладе представлен краткий обзор современного состояния дел в области развития аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для электроники и энергетики, в частности электропроводящих материалов на основе наночастиц металлов, компонентов электрохимических устройств, таких как металл-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, а также топливные элементы различных типов. Приведены примеры изготовления и исследования микроструктуры, пористости и электропроводности анодных и электролитных слоев твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) развивающимися в ИХТТМ СО РАН «гибридными» вариантами печати, в частности представлены эксперименты по печати двумерных и трехмерных объектов на гибридном 3D-принтере с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля, циркония и церия с интегрированной послойной лазерной постобработкой.

Работа с анодными материалами NiO/YSZ выполнена в рамках гранта РНФ (No. 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

Список литературы:

1) D. Bourell et al. / CIRP Annals - Manufacturing Technology 66 (2017) 659–681; Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mülhaupt R., Chem Rev. 2017 Aug 9;117(15):10212-10290. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.; S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos and C. Mattevi, Mater. Adv., 2021,2, 540-563.

Предельно короткие импульсы в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками в условиях пьезоэффекта

Трофимов Р.Р., Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б.
Волгоградский государственный университет, Волгоград

Предельно короткие лазерные импульсы, длительность которых составляет только несколько оптических циклов [1] являются удобным инструментарием с точки зрения изучения и управления взаимодействиями электромагнитных волн с веществом. Для генерации таких импульсов в лазерных системах требуется достижение сильного временного и пространственного ограничения импульса, что является важным для приложений фотоники. При этом данные ограничения позволяют обеспечить оптические волноводы, которые управляют формой импульса [2, 3]. В этом контексте нужно отметить углеродные материалы, которые являются перспективными средами в сфере оптоэлектроники. Ключевую роль среди них играют углеродные нанотрубки (УНТ), которые хорошо зарекомендовали себя с точки зрения стабилизации предельно короткого импульса [4].

В данной работе исследуется динамика предельно короткого оптического импульса в нелинейной среде с оптически анизотропными свойствами, содержащей массив углеродных нанотрубок. При это система подвергается облучению внешней электромагнитной волной, которая позволяет компенсировать диссипацию поля импульса, возникающую в условиях пьезоэффекта вследствие колебаний тяжелых ядер среды [5].

Продемонстрировано влияние различных параметров системы, в том числе диссипации и коэффициента усиления, а также коэффициента поглощения на тяжелых ионах, на форму предельно короткого импульса.

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ № МД-3173.2021.1.2 (соглашение 075-15-2021-337 от 20.04.2021).

1. F.X. Kärtner. Few-cycle laser pulse generation and its applications. Springer: Berlin, 2004, 73-136.
2. P. Colman, C. Husko, S. Combrié, I. Sagnes, C.W. Wong and A. De Rossi, Nat. Photonics, 2010, 4, 862–868.
3. D.T.H. Tan, A.M. Agarwal and L.C. Kimerling, Laser and Photonics Rev., 2015, 9, 294–308.
4. N.N. Konobeeva, E.G. Fedorov, N.N. Rosanov, A.V. Zhukov, R. Bouffanais and M.B. Belonenko, J. Applied Physics, 2019, 126(20), 203103.
5. Н.Н. Конобеева и М.Б. Белоненко, Оптика и спектроскопия, 2018, 125(3), 391-394.

Применимость популярных функционалов при расчётах свойств веществ

Туровцев В.В.
ТвГМУ, Тверь

Теоретическое изучение соединений требует предварительной калибровки моделей и методов. На этой стадии моделирования определяются условия применимости моделей и их статистические ошибки. В квантовой химии итоговая погрешность оценки свойств слагается из погрешностей всех элементов модели, а именно: физического описания, расчётного метода, базиса, используемых сеток и математических алгоритмов. Все это затрудняет выбор оптимального сочетания «метод/базис» для расчёта свойств веществ [1, 2].

Калибровка наиболее популярных функционалов была сделана с помощью программы ADF [3] при оценке энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ и колебательных частот, а также вклада внутреннего вращения. Расчёт энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ соединений был проведён в слетеровом декартовом базисе QZ4P на вариационном пределе. Использование базиса QZ4P и настройки [1, 2] выбраны так, что позволяют отнести данные ошибки к внутренней структуре функционалов. Также была изучена зависимость $\Delta_f H^0_{298}$ от размера базиса. Показано, что оптимальными сочетаниями для DFT/TZ2P являются DFT = M06, M06L, CAMY-B3LYP, TPSS.

Определение физико-химических свойств веществ с «химической» точностью требует учёта ангармонизма колебаний и конформационных превращений в нежёстких соединениях. На данный момент наибольшую трудность при решении задачи внутреннего вращения представляет поиск сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Вблизи вариационного предела в базисе QZ4P лучшие результаты показали функционалы BHandH, WB97, LCY-BP86, WB97X, LCY-PBE, MPW1K, M11, B1PW91, N12-SX, BLYP, HSE06, PBE0, SCAN, M06-2X, TPSSH, MPW1PW, HSE03.

[1] V. V. Turovtsev, et all, *J. Struct. Chem*., 2018, 59, 1960.
[2] V. V. Turovtsev, et all, *J. Phys. Conf. Ser.,* 2019, 1352, 1352:012058.
[3] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem*., 2001, 22, 931.

Гибридный каталитический мембранный реактор на основе пористых керамических конвертеров для процессов получения водорода и ценных мономеров из органического сырья различного происхождения

Федотов А.С.[1], Грачёв Д.Ю.[1], Уваров В.И.[2], Цодиков М.В.[1]
1. ИНХС РАН, г. Москва
2. ИСМАН РАН, Московская область, г. Черноголовка

В последнее время во всём мире значительно возрос исследовательский интерес к повышению эффективности процессов получения важнейших продуктов нефтехимии и альтернативных энергоносителей, а также к созданию новейших химических реакторов и технологических схем на их основе. Этому во многом может способствовать использование оригинальных гибридных мембранных реакторов на базе пористых керамических каталитических конвертеров с интегрированной в них палладийсодержащей мембраной для селективного извлечения ультрачистого водорода непосредственно из зоны реакции.

В настоящей работе продемонстрирована возможность эффективного применения подобных реакторов к широкому спектру современных гетерогенно-каталитических процессов, использующих сырьё ископаемого, биологического и синтетического происхождения, в том числе и различных техногенных отходов, с целью получения как водородсодержащего газа, необходимого для питания современных топливных элементов, так и для дегидрирования алифатических и ароматических углеводородов в широко востребованные мономеры (пропилен, 1,3-бутадиен, изопрен, стирол, альфа-метилстирол).

Обсуждаемые конвертеры трубчатой конфигурации получали комбинацией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода, что способствовало формированию развитой активной поверхности, покрытой наноразмерными частицами каталитических компонентов, содержащих как различные индивидуальные металлы, так и их композиции. С применением современных структурных методов анализа изучена эволюция структуры каталитических материалов в ходе протекания химических превращений.

Преимущество данных конвертеров, представляющих собой ансамбль нанореакторов, по сравнению с традиционными насыпными катализаторами, заключается в улучшенном тепло- и массопереносе реагентов в каналах конвертера, за счёт их принудительной диффузии. Такой подход создаёт основательные предпосылки для разработки нового поколения высокопроизводительных малогабаритных химических реакторов «кассетного типа».

Особенности деструкции биоразлагаемых полиэфиров в присутствии высокодисперсных частиц неорганической природы

Хавпачев М.А.[1,2], Трофимчук Е.С.[1]
1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

В настоящее время все больше внимания уделяется проблеме создания биоразлагаемых полимерных материалов с коротким сроком службы для снижения нагрузки на окружающую среду. Разработка и исследование таких материалов является одним из приоритетных направлений развития науки. К сожалению, до сих пор не найден материал, который бы соответствовал всем требованиям: дешевизна, высокий уровень механических свойств, полная и быстрая биоразлагаемость по окончанию его эксплуатации.

Широкое распространение для разработки изделий биомедицинского назначения и упаковки получили биоразлагаемые сложные полиэфиры алифатического ряда, к которым относятся полилактид (ПЛ), поли-ε-капролактон (ПКЛ) и др. Это термопластичные, биосовместимые и относительно недорогие полимеры, которые легко перерабатываются практически всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Тем не менее, при всех достоинствах, у этих полимеров обнаруживается существенный недостаток – длительный срок разложения.

В данной работе для создания композитных волокон с ускоренными сроками разложения на основе ПЛ и ПКЛ использовали молекулярный йод и йодистый калий в качестве функциональных добавок. Наполненные материалы получали методом крейзинга, т.е. путем прямого ориентационного растяжения изотропных волокон в водно-этанольных растворах йода или йодистого калия. Впервые обнаружено, что введение йода в пористую структуру волокон ПЛ и ПКЛ приводит к существенному ускорению их деструкции – значительные изменения молекулярно-массовых и механических характеристик полимеров происходят уже через 1 неделю. Также установлено, что йодистый калий, введенный в полиэфирную матрицу методом крейзинга, подвергается медленному окислению кислородом воздуха с образованием свободного йода – ускорителя деструкции. Гистологические испытания in vivo показали, что волокна, содержащие молекулярный йод, не формируют воспалительной инфильтрации окружающих тканей в зоне имплантации по сравнению с ненаполненными волокнами.

Таким образом, обнаруженный в работе эффект ускорения гидролитической деструкции для биоразлагаемых полиэфирных волокон, содержащих йод, может найти применение в области разработки материалов с контролируемыми сроками разложения.

Структура и свойства веществ с отрицательной статической диэлектрической проницаемостью

Коростелев Д.А., Сергеев В.О, Соколов А.А, Харламов В.Ф., Харламов Ф.В.
ОГУ, Орел

Согласно дисперсионным соотношениям Крамерса - Кронига для статической диэлектрической проницаемости любого вещества выполняется одно из условий: $\varepsilon \geq 1$ или $\varepsilon \leq 0$. Длительное время возможность получения веществ, удовлетворяющих условию $\varepsilon \leq 0$, была дискуссионной. Их структура и некоторые их свойства впервые обоснованы в статье [1].

Условие $\varepsilon \leq 0$ выполняется в случае дисперсных систем, состоящих из микро- и наночастиц диэлектрика с ионизованными донорными центрами на их поверхности и свободными электронами в их объеме. Согласно теореме Гаусса напряженность поля, создаваемого в объеме частицы положительным поверхностным зарядом ионизованных донорных центров, равна нулю. В объеме частицы отсутствуют внутренние силы, препятствующие смещению свободных электронов под действием внешнего поля. Дипольный момент частицы, индуцированный полем, не зависит от его напряженности: $p(E) = \text{const}$. Поэтому поляризация микрочастиц не может быть описана в рамках существующих теоретических представлений, согласно которым смещение электронов под действием сил поля зависит от их взаимодействия с положительно заряженными центрами и напряженности поля [1].

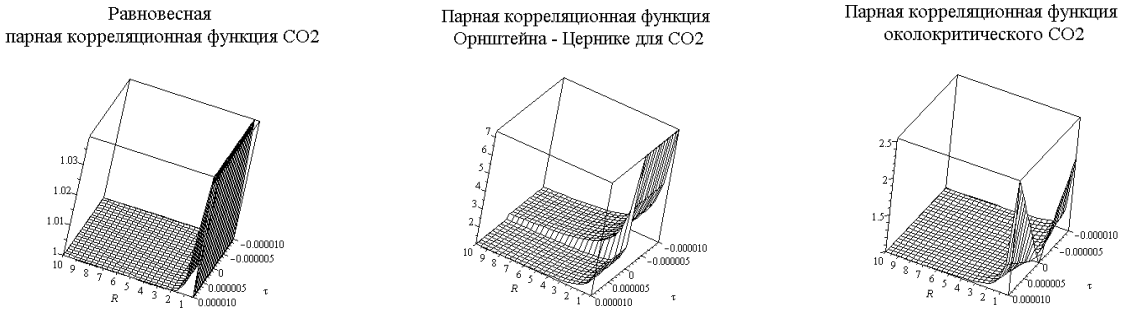
Доклад посвящен рассмотрению механизмов возникновения в дисперсных системах эффектов: равенства нулю омических потерь, усиления электрического поля, спонтанной поляризации и прямого преобразования теплоты в работу электрического поля. Например, в случае постоянного электрического тока в порошках Al_2O_3 и NiO, содержащих на поверхности своих сферических наночастиц донорные центры в виде междоузельных атомов водорода, омические потери равны нулю. Это явление можно считать аналогом высокотемпературной сверхпроводимости, обусловленной взаимным притяжением электронов вследствие их взаимодействия посредством продольных экситонов (плазмонов). В том и другом случаях притяжение электронов проводимости обусловлено их взаимодействием с другими электронами системы. Фазовому переходу в электронном газе сверхпроводника, подобном бозе-эйнштейновской конденсации, соответствует фазовый переход в электронной подсистеме порошка $\varepsilon_1 > 1 \rightarrow \varepsilon < 0$.

1.V.F. Kharlamov, Nature. Sci Rep **12,** 7424 (2022).

Парная корреляционная функция и уравнения состояния диоксида углерода в непосредственной близости от критической точки.

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

По результатам оптической диагностики околокритического состояния диоксида углерода [1], основанной на экспериментальных данных о малоугловом рассеянии лазерного излучения околокритическим CO_2 [2] совокупно с гибридной моделью рассеяния света [3], восстановлена в аналитическом виде парная корреляционная функция, которая весьма отличается как от равновесной парной корреляционной функции (Н.Н. Боголюбов, 1946), так и от парной корреляционной функции Орнштейна — Цернике (1914), особенности которой легли в основу современной теории фазовых переходов второго рода (скейлинг).



Зависимость парной корреляционной функции от межмолекулярного расстояния R и температуры $T=(1+\tau)T_c$, где T_c — критическая температура, при заданном потенциале межмолекулярного взаимодействия полностью определяет как уравнение состояния, так и калорическое уравнение состояния. В докладе будет представлен вывод и дан анализ уравнений состояния околокритического CO_2 по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса (равновесная парная корреляционная функция + твердые сферы со слабым притяжением) и разложениями Вегнера (1972, 1976) — уравнениями состояния, полученными в рамках теории скейлинга. Как необходимый этап расчета констант скоростей химических реакций в сверхкритическом CO_2 методом переходного состояния будет обсуждаться вычисление конфигурационных интегралов в суперпозиционном приближении с использованием реальной парной корреляционной функции околокритического CO_2.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 1021051201992–1).

1. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. Russ.J.Phys.Chem.B. 2021. Vol.15. P.1266.
2. Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А.М., Баграташвили В.Н. СКФ-ТП. 2008, №3. С.30.
3. Chaikina Ju.A., Umanskii S.Ya. Chem.Phys. 2020. V.536. P.110795.

Новые синтетические слоистые топологические материалы серии $Mn_x(Sn,Pb,Ge)_{1-x}Bi_{2-y}(Sb_y)Te_{4-z}(Se_z)$

Шикин А.М., Макарова Т.П., Ерыженков А.В, Тарасов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Магнитные топологические изоляторы (ТИ) - уникальные материалы, которые являются изоляторами внутри, но при этом характеризуются металлическими поверхностными состояниями с линейной дисперсией и жесткой связью между направлением импульса и спиновой ориентацией, что обуславливает возможность создания и эффективного контроля генерируемых поверхностных спиновых токов. Введение магнетизма в ТИ открывает энергетическую щель в точке Дирака в структуре топологических поверхностных состояний (ТПС), что обуславливает возможность реализации в квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ) и других топологических эффектов. Недавно был синтезирован новый антиферромагнитный ТИ со стехиометрией MnBi2Te4, который характеризуется открытием аномально большой энергетической запрещенной зоны (ЭЗЗ) в точке Дирака, что предполагает возможность реализации КАЭХ при повышенных температурах. В докладе будут продемонстрированы результаты исследований новых синтетических слоистых топологических наносистем $Mn_x(Sn,Pb,Ge)_{1-x}Bi_{2-y}(Sb_y)Te_{4-z}(Se_z)$, для которых возможна целенаправленная модификация электронной структуры ТПС и величины ЭЗЗ в точке Дирака, что обуславливает возможность модуляции поверхностных электро-физических свойств для данных систем. В докладе будут представлены результаты как экспериментальных, так и теоретических исследований модификации электронной структуры данных материалов при контролируемом замещении в поверхностном слое ряда магнитных и немагнитных атомов. Будут проанализированы результаты реакции замещения магнитных атомов Mn на атомы немагнитных атомов (Sn,Pb,Te) - для модуляции эффективного магнитного момента, определяющего величину ЭЗЗ в точке Дирака, а также немагнитных атомов Te,Bi на Se,Sb, что позволяет изменять величину эффективного спин-орбитального взаимодействия для поверхностных атомов. Данные изменения позволяют широко модулировать электронную структуру ТПС, в том числе энергетическое положение точки Дирака относительно уровня Ферми и величину ЭЗЗ в точке Дирака, при сохранении определенных топологических свойств в объеме (что определяет эффективность соответствующих спиновых устройств на основе данных материалов при работе при комнатной температуре). Будут представлены результаты исследований как для объемных структуру, выращиваемых методом Бриджмена, так и поверхностных наноструктур, которые предполагается изготавливать методом поверхностной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Композитный катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ

Шилов В.А.[1,2,3], Потемкин Д.И.[1,2], Рогожников В.Н.[1] Снытников П.В.[1]
1. Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
3. Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

Использование топливных элементов для получения электроэнергии позволяет извлекать ее из энергоносителей прямым преобразованием энергии химических связей в электрическую. Одной из основных проблем, сдерживающих внедрение энергоустановок на основе топливных элементов в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность используемого топлива. Разрабатываемые топливные процессоры, работающие на привычном для целевых потребителей дизельном топливе, позволяют получать водородсодержащий газ для питания топливных элементов. Эффективность этого процесса выше, чем при использовании стандартных дизель-генераторов, в которых энергия химических связей сначала преобразовывается в тепловую, затем в механическую и только потом в электрическую энергию. Повышение эффективности энергоустановок позволит уменьшить объемы ресурсозатратного завоза дизельного топлива в удаленные, арктические районы.

В данной работе был разработан и исследован структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Стратегия дизайна заключается в использовании композитной каталитической системы типа «наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка». Структурированная металлическая подложка обеспечивает высокую теплопроводность, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает высокую удельную поверхность каталитического покрытия. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов. Полученный катализатор показал высокую активность и стабильность в реакции паровоздушной конверсии дизельного топлива в синтез-газ.

Авторы благодарят РНФ (грант № 19-19-00257) за финансовую поддержку.

Операндо кинетические исследования в установлении механизмов реакций кросс-сочетания с арилхлоридами

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Бабенко Т.А.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Характерной особенностью катализируемых палладием реакций кросс-сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами является одновременное существование и взаимопревращение нескольких потенциально активных форм палладия, что значительно усложняет установление роли каждой из этих форм в катализе. В такой ситуации проведение *операндо* кинетического исследования, предполагающего использование различных вариантов синхронизации кинетических данных о накоплении продуктов реакции с кинетическими данными о концентрации различных (как каталитически активных, так и лежащих за пределами основного каталитического цикла неактивных) форм катализатора, способно давать информацию о фундаментальных особенностях превращений катализатора в ходе функционирования каталитических систем.

Такой подход был применен нами для исследования деталей механизмов реакций Сузуки-Мияуры и Мицороки-Хека в условиях применения наиболее привлекательной с практической точки зрения комбинации доступных, но при это малореакционноспособных арилхлоридов и т.н. «безлигандных» палладиевых каталитических систем, не предполагающих использования фосфиновых, аминовых, карбеновых или иных сильных органических лигандов. Для решения поставленной задачи установления маршрутов превращения палладия была использована комбинация кинетического контроля накопления продуктов реакции и УФ-спектроскопии для установления временных закономерностей изменения количеств различных соединений палладия в растворе.

Анализ полученных данных позволил продемонстрировать принципиально различный характер превращений катализатора в «безлигандных» условиях родственных реакций Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры с арилхлоридами. Показано, что в ходе реакции Мицороки-Хека в присутствии в каталитической системе добавки NBu_4Br значительная часть палладия в ходе реакции присутствует в виде каталитически неактивных ацидокомплекосв $[PdBr_4]^{2-}$, в то время как в реакции Сузуки-Мияуры происходит образование значительного количества также каталитически неактивных наноразмерных палладиевых частиц, а молекулярные комплексы палладия, ответственные за каталитическую активность, присутствуют в каталитической системе в ультра низких концентрациях.

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

Получение наноразмерных порошков оксидов висмута

Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Тимакова Е.В.
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Мировое потребление висмута составляет 17–21 тысяч тонн в год, при этом порядка 77 % висмута используется в виде соединений, в том числе в виде оксида 28,6 % [1]. Слоистые соединения на основе оксида висмута обладают акустическими, сцинтилляционными, сверхпроводящими, каталитическими, сегнето- пьезо-, фото-, магнитоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в материаловедении для многоцелевого применения. Показано [2], что при комнатной температуре микро- и наноразмерные висмутовые материалы обладают необычным электронным транспортом и термоэлектрическими свойствами.

Проведено сравнение способов получения микро- и наноразмерных порошков оксидов висмута моноклинной (α) и тетрагональной (β) модификаций путем термического разложения основного карбоната и монокарбоксилатов висмута с различной длиной метиленовой цепи, а также в результате окисления на воздухе металлического висмута.

В результате прокаливания основного карбоната висмута при температуре 315 °С на воздухе получен β-Bi_2O_3, частицы которого имеют сферическую форму с размером сферолита порядка 2–3 мкм, состоящего из пластинчатых кристаллов размером 100–200 нм, с удельной поверхностью 8,6 $м^2$/г. При прокаливании β-Bi_2O_3 при температуре 450 °С в течение 1,5 ч образуется оксид висмута моноклинной модификации (α-Bi_2O_3), частицы которого представляют собой агрегаты размером 0,5–0,7 мкм сферической формы, с удельной поверхностью 7,8 $м^2$/г.

Показано, что термическое разложение основных формиата, каприлата, лаурата и стеарата висмута приводит к выделению на начальных стадиях реакции упорядоченных в слои наноразмерных частиц металлического висмута размером 1–5 нм. Проведенные исследования свидетельствуют также, что продуктом разложения данных соединений в бензиловом спирте при температуре 200 °С является порошкообразный металлический висмут сферической формы с размером частиц 0,1–1 мкм, в результате прокаливания которого при температуре 350 °С получен оксид висмута тетрагональной модификации с удельной поверхностью 10,6 $м^2$/г.

1. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.

2. Tang C. J., Li G. H., Dou X. C., Zhang Y. X., Li L. Thermal expansion behaviors of bismuth nanowires // J. Phys. Chem. 2009. Vol. C113. P. 5422–5427.

Динамика концентраций основных нейромедиаторов и кривая BOLD ответа на короткий зрительный стимул, измеренные при помощи протонной МРС

Яковлев А.Н.[1,2,3], Грицкова А.В.[4], Ублинский М.В.[1,2], Манжурцев А.В.[1,2,4], Ахадов Т.А.[1,4], Семенова Н.А.[1,2,3,4]

1. Научно-исследовательский институт неотложной детской хирургии и травматологии, Москва
2. ФИЦ ХФ РАН, Москва
3. ИБХФ РАН, Москва
4. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Глутамат (Glu) и γ-аминомасляная кислота (ГАМК) являются основными нейромедиаторами (возбуждающим и тормозным, соответственно). В исследованиях с использованием единичного стимула изменение Glu в коротком периоде времени связано с выпуском нейромедиатора из везикул, так как метаболические процессы имеют недостаточную скорость. Косвенным подтверждением является быстрое заполнение везикул нейромедиатором: характерное время процесса от 1 до 20 с. В работах с использованием длительного стимула (от 30 с) изменения, в основном, связывают с метаболизмом. К настоящему времени известно, что средний уровень ГАМК в ответ на стимуляцию снижается. Поскольку ГАМК также является нейромедиатором и упакован в везикулы, при вовлечении тормозных процессов в обработку зрительного стимула, ожидается увеличение интенсивности ЯМР сигнала ГАМК в коротком периоде. Последующая кинетика будет характеризовать возвращение ГАМК в везикулы.

Цель данной работы при помощи 1H-МРС измерить динамику основных нейромедиаторов в ответ на короткий зрительный стимул. МРТ и протонная МРС выполнены на 3Т томографе Philips AchievadStream. В исследовании приняло участие 33 и 25 здоровых волонтера для измерения GABA и Glu, соответственно. Для зрительной активации использовалась мерцающая с частотой 8 Гц шахматная доска в блоках (3с - стимуляция, 13.5/21s – черный экран (GABA/Glx); 15 раз для фМРТ и 40 - МРС). ФМРТ-изображения получены при помощи GE EPI со следующими параметрами TR/TE = 3000/40 мс, угол отклонения = 90°, разрешение = 2.4×2.4 мм, толщина среза = 4 мм, число срезов = 30 (83 накопления). Спектры для измерения GABAполучены при помощи импульсной последовательности MEGA-PRESS (TR/TE = 1500/68мс, NSA = 802, 30x40x25мм), для Glx–PRESS(TR/TE = 2000/35мс, NSA = 432, 20x30x20мм) и локализованы в активированной области зрительной коры. Ширина линии и высота сигналов метаболитов определена из аппроксимации резонансных линий Cr (3 м.д.) и NAA (2 м.д.). Количественная обработка спектров выполнена при помощи LCmodel.

Апостериорный тест Даннета выявил статистически значимые изменения ширины линии и высот резонансных линий Cr и NAA. Ширины линий этих метаболитов уменьшаются, а высоты – увеличиваются, причем

максимальное изменение наблюдается на 6-ой секунде. Статистически значимых изменений уровней ГАМК не выявлено. Наблюдается статистически значимое увеличение Glx (Glu+Gln) на 1-ой и 15-ой секундах после начала предъявления стимуляции.

Наше исследование демонстрирует применимость протонной МРС для измерения BOLD-ответа, в том числе и его временных характеристик, в группе испытуемых. Данное изменение показывает преимущество использования МРС в сопоставлении нейронной активности (при помощи BOLD-эффекта) и метаболических уровней.

Стендовые доклады

Стационарная и время-разрешенная BCARS спектроскопия хлорофиллов

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

Изучение хлорофилл-содержащих систем в рамках фемтосекундной широкополосной антистоксовой колебательной спектроскопии (broadband CARS, BCARS) позволяет эффективно выделять хлорофиллы на фоне других химических соединений (белков, органических буферов и др.). Это достигается благодаря использованию пары импульсов pump и Stokes (имеющих центральные длины волн 720 и 800 нм, спектральные ширины ~10 и ~1000 1/см, соответственно) которые обеспечивают: 1) получение BCARS спектров fingerprint диапазона, наиболее важного для биологических систем; 2) преобразование в антистоксовую область в вблизи Q полос хлорофиллов, что позволяет реализовать условия (пред)-резонансного возбуждения пигментов. В данной работе получены BCARS спектры fingerprint диапазона хлорофиллов двух типов (Chl-a и Chl-d), а также природных димеров Ch-a в белковом окружении (Рис.1).

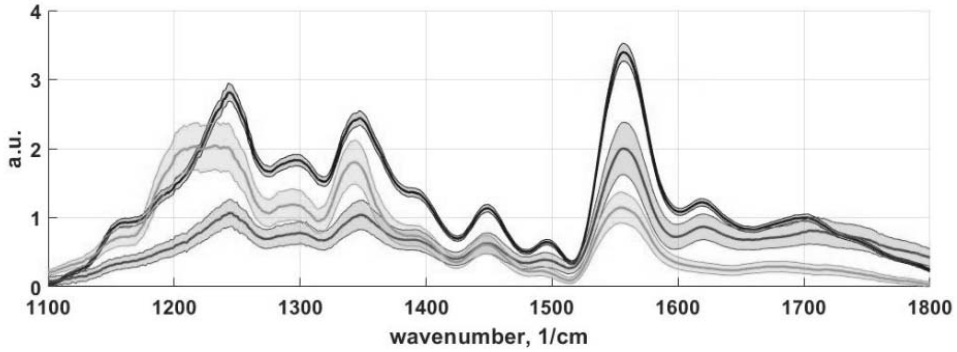


Рис.1. Стационарные BCARS спектры хлорофиллов различных типов и в различном окружении (показан усредненный спектр и соответствующее стандартное отклонение): Chl-a, Chl-a (димер), Chl-d - синяя, зеленая и красная кривые, соответственно.

Известно, что электрон-донорная группа хлорофиллов C9=O, колебательная полоса которой может лежать в диапазоне от ~1665 до ~1705 1/см проявляет особую чувствительность к дипольному моменту окружения пигмента, временная эволюция которого может быть детектирована в рамках время-разрешенной разновидности BCARS вплоть до ультракоротких времен после импульса возбуждения (Рис.2).

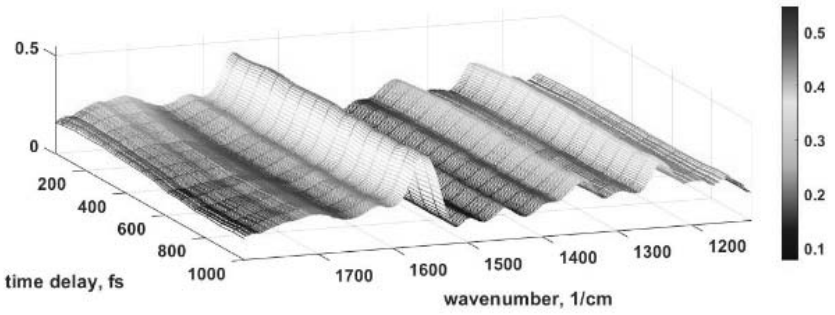


Рис.2. Время-разрешенная BCARS карта хлорофиллов (димер Chl-a).

Эффекты смешиваемости молекул порфирина и жидких кристаллов в монослое Ленгмюра на границе раздела воздух-вода

Аль Алвани А.Ж., Миронюк В.Н., Гавриков М.В., Хассун О.А., Глуховской Е.Г.
Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

Получение на границе раздела воздух-вода однородного высокоупорядоченного ленгмюровского мономолекулярного слоя производных порфиринов (ПП) является сложной технологической задачей. Одним из вариантов решения ее предполагает добавление к ПП амфифильных веществ, которых взятые сами по себе способны формировать такие монослои (ML). Для таких смесей сочетание молекул может оказывать положительное влияние на организацию и стабильность ленгмюровского монослоя.

В настоящей работе исследовано влияние добавок жидкокристаллического материала 4-октил-4'-цианобифенила (8CB) на смешиваемость, стабильность и механические свойства ML асимметрично замещенного производного порфирина (ПП) – 5-(4 гидроксифенил)-10,15,20-трис (4-n-метилоксифенил) порфирина. Монослои смесей ПП:8CB приготовленные в соотношениях соотношениях (60:1), (40:1), (20:1), (10:1), (6:1), (5:1), (4:1), (3:1), (2:1), (1:1), (1:2), (1:3), и (1:4); исследовались методом изотерм сжатия. Взаимодействия между молекулами смешанных монослоев количественно оценивали путем расчета избыточной площади. При изменении мольной доли жидкого кристалла от минимального (X = 0,142) до максимального (X = 0,975) значение избыточной площади монотонно уменьшалось практически линейно.

Отклонение избыточной площади от нуля – в область положительных или отрицательных значений, является свидетельством наличия разных механизмов взаимодействия между молекулами смеси: отталкивания или притяжения, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета им.

Синтез нанокомпозиционного материала на основе оксида графена, модифицированного лигносульфонатом, для процессов жидкофазной адсорбции

Ананьева О.А., Мкртчян Э.С., Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Бураков А.Е.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

Одной из наиболее серьезных экологических проблем является загрязнение водных ресурсов. Это связано с быстрым развитием науки, техники и промышленности, а также с неправильной утилизацией сточных вод химических предприятий. Тяжелые металлы широко используются в различных типах промышленности, при этом они являются высокотоксичными, не поддаются биологическому разложению и представляют угрозу для здоровья людей и животных. Поэтому своевременная очистка сточных вод от данных загрязнителей является актуальной задачей. Наиболее популярным методом очитки водных сред от ионов тяжелых металлов является адсорбция, ввиду высокой скорости удаления, эффективности процесса избирательности и низкой экономической стоимости. В настоящее время для адсорбции активно используются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), оксид графена (ОГ).

В данной работе был проведен синтез композитного криогеля на основе оксида графена и лигносульфоната (ОГ/ЛС). Авторами разработана методика получения нанокомпозита, заключающаяся в добавлении к исходной суспензии ОГ (pH=10) предварительно подготовленного раствора ЛС. Для образования гидрогеля полученную смесь подвергают нагреву в течение 24 ч при 90 ^{0}C. Для формирования развитой пористой структуры сорбента производят лиофилизацию гидрогеля при -30 ^{0}C в течение 48 ч. В рамках проведенного исследования были получены несколько партий материалов с различным соотношением исходных компонентов: 100:1, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1. Также были определены физико-химические характеристики полученного нанокомпозита.

Для оценки адсорбционной способности разработанного материала изучали процесс адсорбции синтетического красителя метиленового синего (МС) и ионов Pb^{2+} из модельных растворов с начальной концентрацией 1500 и 100 мг/л, соответственно.

В результате проведенных адсорбционных исследований было установлено, что наилучшую сорбционную способность проявляет нанокомпозит с соотношением ОГ/ЛС 2:1. Для указанного состава адсорбционная емкость по извлечению ионов Pb^{2+} составила 178,7 мг/г при времени контакта 20 мин, по молекулам МС – 1822,3 мг/г достигалась за 15 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, https://rscf.ru/project/22-13-20074

Суперкатионные пептидные дендримеры – эффективные внутриклеточные транспортеры

Андреев С.М.[1], Успенская Д.В.[1,2], Шатилова А.В.[1], Шатилов А.А.[1], Турецкий Е.А.[1,2], Кожихова К.В.[1], Лушникова А.А.[3], Вишнякова Л.И.[1], Шиловский И.П.[1], Смирнов В.В.[1,2] Хаитов М.Р.[1]

1. ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России, Москва
2. ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова, Москва
3. РОНЦ ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва

Использование синтетических нуклеиновых кислот (НК) для модуляции экспрессии генов или введения нового гена (трансфекции) является кардинальным направлением в современной биомедицине. Однако такие манипуляции требуют использования эффективных средств доставки, которые могли бы обеспечить трансмембранный перенос, стабильность нуклеотидной цепи и самого транспортера. Перспективными транспортерами НК, описанные в данной работе, являются синтетические дендримерные пептиды (КДП), имеющие модульную структуру, включающую N-концевой суперкатионный участок, представленным остатками аргинина, центральный участок, представленный остатками лизина (разветвление) с короткими гидрофобными вставками и С-концевой гидрофобный модуль с остатком цистеинамида, предназначенным для присоединения репортерной группы. Наличие ε-амидных связей обеспечивает относительную стабильность в условиях биологической среды. Исследование описывает проектирование и синтез КДП с различной структурой, оценку их стабильности и токсичности, взаимосвязь между структурой и трансфекционной активностью. Их стимулирующая активность была охарактеризована в трансфекции для различных типов клеток по экспрессии репортерных генов, люциферазы и зелёного флуоресцирующего белка. Транспортную активность и анализ внутриклеточной локализации меченых КДП проводили методом флуоресцентной микроскопии, токсичность КДП анализировали с помощью МТТ-теста. Исследование позволило установить взаимосвязь между трансфекционной активностью пептида с его зарядом и гидрофобностью С-концевого фрагмента. Описано участие в транспорте шаперонных молекул, нуклеолина (NCL)и нуклеофозмина (NPM), выполняющих роль рецептора в процессе трансмембранного переноса КДП в ядро клетки. Полученные КДП можно использовать как средства доставки биомолекул, так и в качестве самостоятельных терапевтических агентов. Ввиду того, что в клетках большинства злокачественных образований повышен уровень экспрессии шаперонных белков, нуклеофозмина, нуклеолина, NPM, NCL, предполагается, что такие пептидные конструкции можно рассматривать и как потенциальные противоопухолевые агенты, индукторы апоптоза. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ № 20-73-00368.

Кислотно-основные свойства гидратированной поверхности модифицированного гамма Al_2O_3

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

В последние годы модификация поверхности Al_2O_3 различными функциональными группами, такими как карбоксильные, аминокарбоксильные, тиольные, меркапто- и фосфоновые группы, вызывает большой научный интерес. Модификация поверхности новыми функциональными группами приводит к последующим изменениям поверхностного заряда и электрического потенциала, и локальных значений pH внутри пор (pHloc). Эти характеристики могут напрямую влиять на многие процессы на поверхности, включая гетерогенный катализ и адсорбцию. Целью работы является определение значений pHloc в порах модифицированного Al_2O_3методом электронного парамагнитный резонанса (ЭПР) pH-чувствительных стабильных нитроксильных радикалов (НР).

В результате работы были построены кривые титрования НР, отражающие изменение константы СТВ от pH внешнего раствора (pHext) в порах модифицированного Al_2O_3. Для немодифицированного образца Al_2O_3(образец 1) отсутствуют изменениях значенияхpHlocпо отношению к pHext.Наибольшие изменения значений pHloc от pHext (большие 1,5 pH)наблюдались для образца, модифицированного аминопропиломтриэтокси-силаном (3) (таблица 1). Для образцов, модифицированных триметоксиметилсиланом (2) и 3-(2,3-эпокси-пропокси)пропил-триметоксисиланом(4) на кривых титрования НР наблюдался перегиб при pHext около 6. При pHext выше 6, значения pHloc ниже, чем pHext. При pHext ниже 6 кривые титрования НР показывают компенсацию избыточной кислотности для образца 1 и переход в область пониженной кислотности среды для образца 4. Данные по сдвигам кривых титрования НР в порах модифицированных образцов оксида алюминия приведены в таблице 1.

Таблица 1 Различия pHext и pHloc(ΔpH = pHext–pHloc) для образцов Al_2O_3

Образец	ΔpH_1	ΔpH_2	pH перехода
1	0	0	-
2	-0,5	0,1	5,5
3	1,5	-	-
4	-0,6	0,5	5,8

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030"

Исследование структуры липидной мембраны с магнитными наночастицами $CoFe_2O_4$

Астанина П.Н.[1], Коплак О.В.[2]

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Магнитные наночастицы (МНЧ) состоят из ферримагнитных материалах и используют в терапевтических целях в медицине: в терапии рака, в качестве контрастного вещества в МРТ, для доставки лекарств и т.д. Не до конца изученным является вопрос взаимодействия наночастиц с биологическим объектом – липидной мембраной, посредством которой происходит обмен между клеткой и ее внешней средой. Оптическая микроскопия ближнего поля (SNOM) помогает исследовать механизм взаимодействия липидной мембраны с МНЧ. Микроскоп одновременно регистрирует четыре сигнала: топологию поверхности АСМ, фазовый контраст, отражение света и поглощение света.
Представлены результаты взаимодействия магнитных наночастиц $CoFe_2O_4$ 14 нм в диаметре с азолектиновой липидной мембраной методом SNOM. Проникновение МНЧ в мембрану вызывает увеличение количества связей Fe – OH и Fe = C–H в объеме мембраны. Цветовые маркеры этих связей позволяют различать те части мембраны, которые модифицированы МНЧ.

Конверсия этанола в алкановые и ареновые фракции

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

Объемы производства современной химической промышленности растут с каждым годом. Это в свою очередь оказывает все большее влияние на окружающую среду. Сформулированные в 1991 году принципы «зеленой химии», направлены на снижение промышленных выбросов, в частности утилизации углекислого газа.

Одним из ярких примеров реализации данного подхода является микробиологическая переработка CO_2 в этанол. В свою очередь этанол может быть переработан с использованием цеолита MFI в алкан-ареновую фракцию жидких углеводородов, которую можно использовать в качестве компонентов топлива.

Среди основным проблем данного процесса можно выделить быстрое закоксовывание цеолита. Осаждение наночастиц золота на поверхности катализатора способно препятствовать образованию кокса при конверсии этанола. Добавление таких металлов, как M - Cu, Ni, Pd в катализатор состава Au-M/MFI/Al_2O_3 повышает стабильность его работы [1].

Установлено, что наиболее стабильным и селективным катализатором среди исследованных является Au-Cu/Al_2O_3/MFI. Установлено, что в его присутствии этанол с конверсией 100% превращается во фракцию компонентов топлива, состоящую из алифатических углеводородов C3-C8 и аренов C6-C12, с селективностью более 95%. Содержание бензола в ареновой фракции не превышает 1%. Время стабильной работы (селективность снизилась менее, чем на 20 %) катализатора составило 31 час. Разработано два способа организации стабильного превращения этанола на основе цеолит содержащего катализатора. Первый метод заключается в проведении промежуточной регенерации катализатора (каждые 31 час), пропариванием (350 °C, 2 часа) с последующей продувкой водородом (30 атм, 2 часа, 450 °C). Второй способ заключается в добавлении к исходному этанолу 20 об.% воды с целью получения дополнительного количества пара в зоне реакции и удаления кокса с поверхности катализатора непосредственно в ходе реакции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00457

Влияние комбинации примесей на абсорбционные свойства кислорода в сплавах α_2-Ti_3Al и γ-TiAl

Бакулин А.В.[1], Чумакова Л.С[1], Матыскина Е.В.[1,2], Каспарян С.О.[1,2], Кулькова С.Е.[1,2]

1. Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
2. Томский государственный университет, Томск

Сплавы на основе Ti-Al считаются перспективными материалами для высокотемпературных приложений. Высокая температура плавления и жаростойкость, хорошее соотношение удельной прочности и веса, а также высокие модули упругости позволяют использовать эти сплавы в авиакосмических двигателях нового поколения. Наиболее перспективными сплавами для технических приложений являются α_2-Ti_3Al и γ-TiAl, главным недостатком которых является недостаточная коррозионная стойкость при высоких температурах. Считается, что легирование позволяет повысить как коррозионную стойкость, так и механические свойства сплавов. Понижение диффузивности кислорода в сплавах также способствует повышению их коррозионной стойкости. Поскольку для расчета коэффициента диффузии необходимым параметром является энергия абсорбции кислорода, то целью данной работы является разработка упрощенной модели, позволяющей учитывать влияние нескольких примесей на абсорбцию кислорода в сплавах.

Для расчетов использовался метод проекционных присоединенных волн в плоско-волновом базисе. Обсуждаются энергии образования дефектов замещения на различных подрешетках сплавов, а также энергии абсорбции кислорода. В качестве примесей рассматриваются переходные металлы VB и VIB групп. Показано, что замещение атома Ti энергетически более предпочтительно, чем замещение Al. Для обеих подрешеток наибольшие значения энергии дефектообразования соответствуют хрому. Установлено, что этот эффект в основном связан с химическим вкладом в энергию образования дефектов замещения. Показано, что в основном примеси приводят к уменьшению энергии абсорбции. Проведена оценка энергии взаимодействия между атомами примеси как функции их взаимного расположения. В целом атомы примесных элементов предпочитают находиться как можно дальше друг от друга и не взаимодействовать за исключением Mo, W, Re и Nb+Re в сплаве Ti_3Al. При взаимодействии энергетически предпочтительной оказывается конфигурация с примесными атомами во вторых соседях друг относительно друга. Показано, что влияние двух примесных атомов на энергию абсорбции кислорода можно оценить как сумму влияний отдельных примесей, при этом ошибка не превышает ~10 %.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, проект № 21-73-00243. Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Электронная структура, механические и тепловые свойства силицида титана Ti_5Si_3

Чумакова Л.С., Бакулин А.В., Елфимов Б.М., Кулькова С.Е.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Титан и соединения на его основе широко используются в качестве конструкционных материалов во многих отраслях промышленности, что обусловлено их хорошими механическими свойствами. В конструкционных титановых сплавах с высокой ударной вязкостью кремний считается вредной примесью, поскольку даже его незначительное содержание резко снижает эту характеристику. Однако кремний считается перспективным легирующим элементом, который может существенно повысить жаропрочность и жаростойкость титановых сплавов. В частности, силициды титана не подвержены точечной коррозии и применяются в качестве защитных покрытий. Целью настоящей работы является изучение электронной структуры силицида титана Ti_5Si_3, его механических и тепловых свойств методом из первых принципов.

Расчеты атомной и электронной структуры Ti_5Si_3 проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) с обобщенным градиентным приближением (GGA-PBE) для обменно-корреляционного функционала. Рассчитаны упругие модули и установлена их пространственная зависимость. Выявлена слабая анизотропия линейной сжимаемости, модулей Юнга и сдвига, тогда как анизотропия коэффициента Пуассона является более выраженной. Обсуждается связь механических характеристик соединения Ti_5Si_3 с особенностями его электронной структурой. Низкое значение коэффициента Пуассона и отрицательное давление Коши указывают на высокую направленность межатомных связей, т.е. значительный ковалентный вклад в механизм химической связи. Последнее согласуется с распределением разности зарядовой плотности и прямыми оценками механизма разрушения.

Рассчитана поверхность Ферми и оценена скорость электронов на всех ее четырех листах. Рассчитан фононный спектр силицида титана и подтверждена его динамическая стабильность. Проведена оценка термодинамических характеристик Ti_5Si_3, таких как теплоемкость, энтропия, энтальпия и свободная энергия. Рассчитанный коэффициент линейного теплового расширения и параметр Грюнайзена находятся в хорошем согласии с экспериментом. Показано, что свободная энергия существенно изменяется с температурой, что указывает на необходимость учета вибрационного вклада в энергию Гиббса при изучении стабильности силицидов титана.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, проект № 22-23-00078. Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Деструкция плазматических мембран гетерополикислотами (клеточные линии ФЭЧ и А549)

Ковалевский С.А.[1], Лопатина О.А.[2], Суетина И.А.[2], Гущина Е.А.[2], Мезенцева М.В.[2], Балашов Е.М.[1], Ф.И. Далидчик[1]

1. ФИЦ ХФ РАН 1, Москва 1
2. НИЦ ЭиМ им. Н.Ф. Гамалеи 2, Москва 2

Постоянная мутация вирусов заставляет вести фундаментальные исследования, нацеленные на выяснение молекулярной природы биологической активности противовирусных препаратов и создание на этой основе быстро модифицируемых вакцин и лекарств. Одно из современных направлений этих работ предполагает применение полиоксометаллатов (ПОМ). В настоящее время около 20% работ по исследованию противораковой активности ПОМ составляют работы с полиоксометаллатами со структурой Кеггина, поэтому выяснение механизма действия этих ПОМ является актуальной задачей.

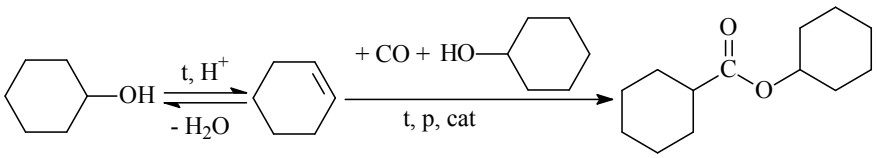
В представленной работе изучается цитотоксическое действие *in vitro* ряда гетерополикислот на плазматическую мембрану (ПМ) нормальных (ФЭЧ) и онкогенных клеток А549. Выбор гетерополикислот (ГПК), являющихся наиболее простыми ПОМ со структурой Кеггина, позволяет определить основные закономерности действия этих препаратов на нормальные и онкогенные клетки и оценить применимость используемых методов. В работе сопоставляются результаты, полученные разными методами. Цитотоксическое действие ГПК на клетки фибробластов эмбриона человека (ФЭЧ) и карциномы легкого А549 изучено комплексом методов включающих импедансный мониторинг, МТТ-тест, проточную цитометрию и электронную микроскопию.

Впервые показано, что механизм действия ГПК на ПМ меняется в зависимости от концентрации гетерополианионов (ГПА) и типа клеток. При низкой концентрации ГПА происходит образование наноразмерных пор в плазматической мембране клеток. В этом случае, что показано на примере воздействия кремнемолибденовой кислоты на клетки карциномы легких А549, резко меняется состояние клеток: снижается их связь с подложкой, увеличивается доля клеток в фазе покоя G0/G1. В меньшей степени это проявляется при воздействии гетерополикислот с более низким зарядом гетерополианионов. Результаты объясняются образованием пор при экстракции холестерина из мембраны клетки. При увеличении концентрации включается механизм разрушения плазматической мембраны гетерополианионами приводящий к отслоению и разрушению плазматической мембраны и патологическим изменениям морфологии клеток.

Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и CO

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

Циклогексилциклогексанкарбоксилат (ЦГЦГК) представляет потенциальный интерес как добавка к топливам и полупродукт в синтезе лекарственных субстанций. В данной работе исследовался совмещенный в одном реакторе модельный процесс кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена с образованием ЦГЦГК:



Такая организация процессов основана на использовании доступного сырья и не требует выделения и очистки промежуточного продукта.

Процесс осуществлялся в присутствии гомогенных каталитических систем на основе палладиевого предшественника и промотирующих добавок трифенилфосфина, сильной кислоты (HA) и ее соли (NaA или KA). Сильная кислота катализировала дегидратацию циклогексанола и являлась сокатализатором реакции алкоксикарбонилирования. Соль NaA или KA вводилась для связывания воды в результате гидролиза и генерирования дополнительного количества кислоты HA.

Исследования проводились в реакторе из нержавеющей стали, снабженном стеклянной вставкой, при температуре 378-398 К и давлении CO 2,1 МПа. Отбираемые в ходе экспериментов пробы реакционной массы анализировали методом ГЖХ.

Были апробированы каталитические предшественники $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, $Pd(acac)_2$ (acac – ацетилацетонат-ион) и $Pd_2(dba)_3$ (dba – дибензилиденацетон) в сочетании с PPh_3, TsOH и TsONa. $Pd_2(dba)_3$ проявил самую низкую активность. Остальные предшественники позволяли достигать выходы ЦГЦГК более 70 %. При использовании $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и PPh_3 были апробированы кислоты $TsOH \cdot H_2O$ (п-толуолсульфокислота), CH_3SO_3H, CF_3COOH и H_2SO_4 в сочетании с солями NaA и(или) KA. H_2SO_4 проявила очень высокую каталитическую активность в дегидратации циклогексанола и крайне низкую активность в алкоксикарбонилировании циклогексена (выход ЦГЦГК до 6 %). CF_3COOH была неактивна в совмещенном процессе. Наибольшую активность проявила CH_3SO_3H в сочетании с CH_3SO_3Na (выход ЦГЦГК до 95,2 % за 6 часов).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, https://rscf.ru/project/22-23-00102.

Электронный транспорт в ферримагнитных структурах $Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}/Ir/Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}$

Губанов Е.С.[1,2], Бахметьев М.В.[1], Коплак О.В.[1]

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Наноструктуры, состоящие из двух ферримагнитных слоев GdFeCo разделенных прослойкой Ir, являются привлекательными структурами для приложений спинтроники, поскольку в них реализуются электрические переключения намагниченности за счет индуцированного током крутящего момента с передачей спина (STT – spin-transfer torque) и/или спин-орбитального крутящего момента (SOT – spin-orbit torque), которые используются для манипулирования намагниченностью. В работе был исследован электронный транспорт в многослойных наноструктурах $Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}/Ir/Gd_{24.6}(Fe_{90}Co_{10})_{75.4}$ при изменении угла θ между вектором напряженности магнитного поля и суммарным вектором намагниченности слоев образца H (рис.1).

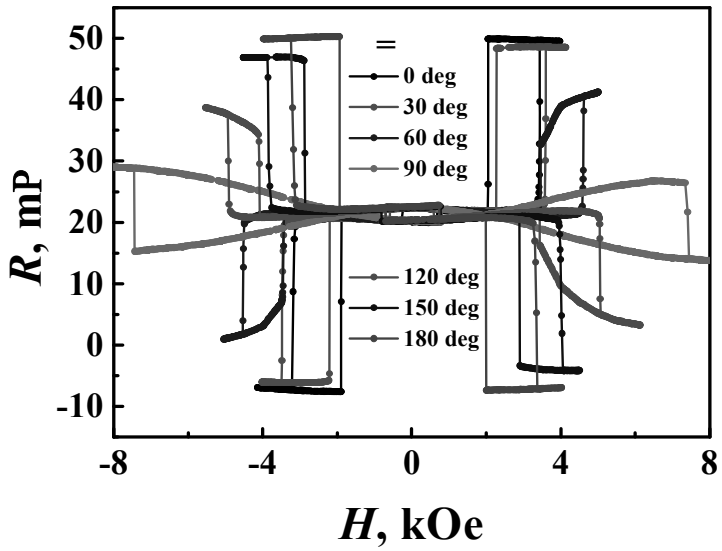


Рис. 1. Эволюция зависимостей сопротивления от внешнего магнитного поля при изменении угла $\theta = 0°–180°$ с шагом 30°

При изменении угла θ переключения намагниченности наноструктуры меняется в пределах от 50 до -9 mΩ и достигает максимальных значений при соблюдении условия коллинеарности векторов внешнего магнитного поля H и суммарной намагниченности слоев M (θ = 0°,180°). Обсуждается угловая зависимость генерации спинового тока в рамках обменного взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосида между слоями GdFeCo через электроны проводимости Ir.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ АААА-А19-119092390079-8.

DFT расчеты кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 и продуктов их взаимодействия с молекулами H_2, O_2 и CO

Алдошин С.М.[1], Боженко К.В.[1,2], Утенышев А.Н.[1], Гуцев Г.Л.[3], Гуцев Л.Г.[1]
1. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область.
2. РУДН, Москва
3. Florida A&M University, Tallahassee, Florida 32307, USA

В последнее время большой интерес вызывают суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа, которые используются в современной области медицины - тераностике для контролируемой доставки лекарств [1]. Было клинически доказано, что они нетоксичны для организма и могут использоваться для локальной гипотермии путем разогрева магнитным полем наночастиц вблизи раковых клеток или для адресной доставки противораковых препаратов. В настоящее время структура, магнитные свойства и взаимодействие таких наночастиц оксидов железа с окружающей средой почти не изучены ввиду сложности моделирования их магнитных свойств в широком диапазоне значений спиновых состояний. Объектом исследования являются кластеры оксидов железа и продукты их взаимодействия с молекулами H_2, O_2 и CO. Целью работы являлось исследование геометрической и электронной структуры кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 в различных спиновых состояниях и поиска продуктов их взаимодействия с молекулами H_2, O_2 и CO, имеющих спиновые состояния отличные от суммарных спиновых состояний реагентов. Найдены закономерности изменений энергий связи H_2, O_2 и CO с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 в зависимости от числа атомов кислорода. Было найдено, что в трех из шести рассмотренных реакций, суммарные спины начальных реагентов и конечных продуктов их взаимодействия не совпадают. Сделан вывод, что наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 могут применяться в качестве сенсоров для обнаружения молекул CO и H_2 . Все расчеты выполнены в приближении UBPW91/6-311+G* по программе GAUSSIAN-09. Показано, что для поиска закономерностей в энергиях связи двухатомных рассмотренных молекул с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 в продуктах реакций при увеличении количества атомов кислорода в них достаточно рассмотреть энергии связи с кластерами в основном состоянии.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № А19-119111390022-2 для Института проблем химической физики Российской академии наук.

Фотохимические реакции с участием халькогенидов Ga, Ge и Nb

Борисенко Д.Н.[1], Тулина Н.А.[1], Колесников Н.Н.[1], Шмытько И.М.[1], Борисенко И.Ю.[2], Тулин В.А.[2]

1. ИФТТ РАН, г. Черноголовка
2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Бинарные и тройные халькогениды Ga, Ge и Nb являются перспективными материалами для полупроводниковой оптоэлектронной техники, инфракрасной оптики (GaS, GaSe) и в качестве мемристоров (элементов памяти), в основе применения которых лежат эффекты резистивных переключений в структурах на основе соединений семейства «изоляторов Мотта» AM4X8 (A = Ga, Ge; M = V, Nb, Ta, Mo; X = S, Se, Te) [1].

Несмотря на то, что с термодинамической точки зрения реакции с образованием халькогенидов Ga, Ge и Nb должны протекать самопроизвольно (изменение энергии Гиббса $\Delta G<0$), в реальных же условиях реакции не начинаются по кинетическим причинам (например, во время синтеза конгруэнто плавящийся GaS покрывает тонким слоем расплав Ga и пассивирует поверхность металла, препятствуя проникновению олигомеров серы, а низкая скорость диффузии димеров S_2 и Se_2 дополнительно затрудняет протекание химической реакции).

Энергия диссоциации молекулы первого олигомера (димера) сульфида серы равна $D(S_2)$=4,37 эВ, димера селена – $D(Se_2)$=2,9 эВ [1]. С точки зрения квантовой электродинамики ($D=h\cdot c\cdot\lambda^{-1}$, где h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – длина волны падающего излучения) для разрушения химической связи в молекуле S=S или Se=Se и получения атомарных халькогенидов требуется квант света с длиной волны $\lambda\leq284$ нм. Этому диапазону длин волн удовлетворяет «дальний ультрафиолет» (по стандарту ISO-DIS-21348).

Активация системы реагирующих веществ ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda\leq284$ нм в процессе синтеза снимает кинетические ограничения, запуская первичные фотохимические процессы, которые, в свою очередь, инициируют «темновые» (термические) реакции. В результате применения фотокатализа халькогенидов удалось получить соединения GaS, $GaNb_4Se_8$ и $GeNb_4Se_8$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН и при поддержке РФФИ проект N 19-29-03011мк.

Литература

1. E. Janod , J. Tranchant , B. Corraze ,et all. // Adv. Funct. Mater.- 2015. – V.25. – P.6287-6305. DOI: 10.1002/adfm.201500823.
2. Б.М. Смирнов, А.С. Яценко. // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 199. – № 3. – С. 225-245.

Изотопные и спиновые эффекты, стимулированные сжатием парамагнитных молекул

Бреславская Н.Н.[1,2], Вассерман Л.А.[1,5], Барашкова И.И.[1], Бучаченко А.Л.[1,3,4]

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ИОНХ РАН, Москва
3. МГУ, Москва
4. НЦЧ, Черноголовка
5. ИБХФ РАН, Москва

Сжатие молекул и атомов является средством изменения их потенциалов ионизации, сродства к электрону и частоты колебаний. Надежной мерой сжатия являются изотопные эффекты, возникающие из разности энергий нулевых колебаний (ZPE). В данной работе рассчитаны ZPE изотопных молекул и ионов (H_2^+, $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$), свободных и инкапсулированных в парамагнитном фуллереновом каркасе $C_{59}N$; оценены вызванные сжатием изотопные и спиновые эффекты.

Избыток энергии, приобретаемый молекулами при сжатии, зависит от изотопов (дейтерий и тритий) в диапазоне от 6-8 ккал/моль для H_2^+ до 1,0-1,5 ккал/моль для $HO^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$. Константы сверхтонкого взаимодействия протонов и ядер ^{17}O уменьшаются при сжатии, что свидетельствует об утечке неспаренного π-электрона от центрального атома кислорода молекулы-гостя на систему π-электронов фуллереновой клетки и его распределении по атомам $C_{59}N$. Последнее, по-видимому, является причиной того, что константы СТВ на ^{14}N для $C_{59}N$ остаются почти неизменными после инкапсуляции молекул-гостей. Показано, что синглет-триплетное расщепление зависит от кулоновского взаимодействия, которое управляет знаком обменного потенциала.

Расчеты энергетических характеристик с полной оптимизацией геометрии всех структур выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT) в приближении M06-2X/6-31G* по программе Gaussian09. Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Расчеты магнитных параметров проводились в приближении B3LYP/N07D с помощью программного пакета ORCA.

Эффекты, вызванные молекулярным сжатием, могут быть важны для понимания физики ферментов как молекулярных машин.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме 0082-2018-0006 (регистрационный номер АААА-А-18-118020890097-1).

Квантово-химическое исследование метил-фенил и метил-*трет*-бутил комплексов гидроксаматов меди (II) и ванадия (IV)

Бреславская Н.Н.[1], Тимохина Е.Н.[2], Уголкова Е.А.[1], Ротов А.В.[1], Минин В.В.[1], Ефимов Н.Н.[1]

1. ИОНХ РАН, Москва
2. ИБХФ РАН, Москва

Гидроксамовые кислоты нашли широкое применение в биологии, медицине, химии и металлургии. Ранее методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и методом ЭПР в растворе толуола было изучено геометрическое строение соединений ML_2 (M = Cu (II), V (IV), L = $R_1N(O)–(O)CR_2$; R_1 = Me, R_2 = Ph, tret-Bu). По данным РСА, в кристаллическом состоянии атомы меди находятся в плоско-квадратном окружении атомов кислорода с *транс*-координацией гидроксаматных лигандов [1, 2]. По данным ЭПР в замороженных растворах комплексов в толуоле, это соединение существует в виде двух моноядерных форм, различающихся магнитно-резонансными параметрами. Для комплекса ванадия плоско-квадратное окружение искажено влиянием ванадильного кислорода.

Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии всех систем выполнены в рамках неограниченного метода функционала плотности (DFT) с функционалом BP86 и валентно-расщепленным базисным набором def2-TZVP. Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Расчеты магнитных параметров проводились в приближении B3PW91/def2-TZVP в сочетании с вспомогательным базисным набором aug-cc-pVTZ-J на атомах меди и ванадия. Все расчеты выполнены по программе ORCA. Рассчитанные магнитные параметры хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Для комплексов меди цис- и транс- изомеры хорошо различаются как в экспериментальных спектрах ЭПР, так и в квантово-химических расчетах; для комплексов ванадия два возможных изомера неразличимы. HOMO-орбиталь в комплексах меди имеет значительную примесь лигандных орбиталей. Для комплексов ванадия HOMO-орбиталь преимущественно металлическая. Это связано с тем, что в комплексах меди орбиталь с неспаренным электроном направлена на лиганды, а в ванадии – между лигандами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

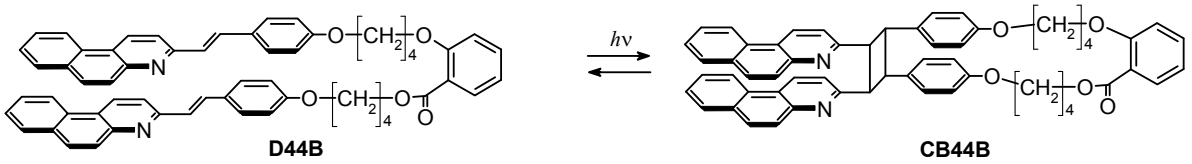
1. Ротов А.В., Уголкова Е.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В. Журнал неорганической химии, 2013, т.58, № 2, 222-225.
2. Ротов А.В., Якушев И.А., Уголкова Е.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В. Журнал координационной химии, 2021, т. 47, № 6, 338-343.

Новый фотохром на основе бис-стирилбензохинолиновой диады, функционирующий по механизму обратимой реакции [2+2] фотоциклоприсоединения

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

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

Синтезирована и исследована новая бифотохромная диада **D44B** с двумя ковалентно-связанными стирилбензохинолиновыми (SBQ) фотохромами. В диаде, кроме реакции *транс-цис* фотоизомеризации SBQ фотохромов, происходит реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) и обратная реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП). Продуктом реакции ФЦП является тетразамещенный циклобутан **CB44B**:



Исследованы спектрально-люминесцентные свойства диады и циклобутана, измерены квантовые выходы, которые для реакций ФПЦ и ретро-ФЦП составили, соответственно, $\varphi_{PCA} = 0.14$ и $\varphi_{rPCA} = 0.17$.

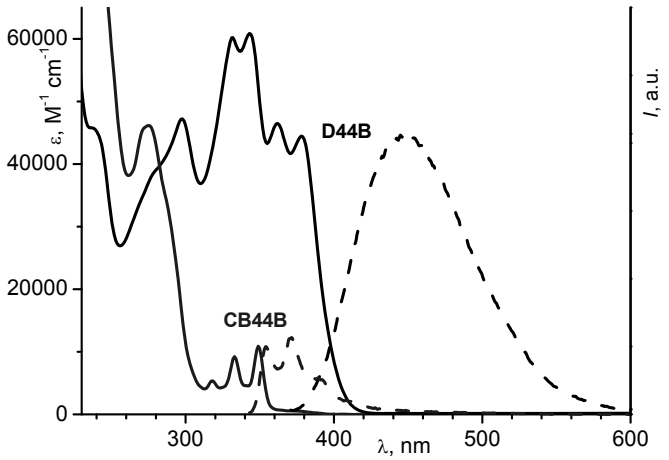


*Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии, левая ось) и спектры флуоресценции (пунктирные линии, правая ось) диады **D44B** и циклобутана **CB44B**.*

Поскольку спектры поглощения диады D44B и циклобутана CB44B существенно различаются, рис. 1, а обратимый переход между ними осуществляется под действием света, диада представляет собой фотохром нового типа, который функционирует по механизму реакции [2+2] фотоциклоприсоединеня, и в котором изомерами являются раскрытая (диада) и закрытая (циклобутан) формы соединения. Дополнительным преимуществом фотохрома нового типа является наличие флуоресценции обоих изомеров, рис. 1.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-23-00482 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бифотохромной пиренилхинолилэтиленовой диады

Будыка М.Ф.[1]*, Гавришова Т.Н.*[1]*, Ли В.М.*[1]*, Дозморов С.А.*[1,2]
1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Разработан метод синтеза бифотохромной пиренилхинолилэтиленовой диады. Свойства диады исследованы в сравнении со свойствами модельного фотохрома 2 (схема 1).

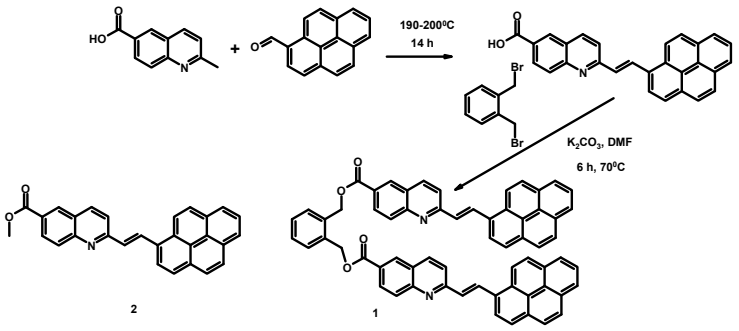


Схема 1. *Синтез диады **1** и структура модельного фотохрома **2**.*

Экспериментальный спектр поглощения *EE* изомера диады **1** отличается от модельного спектра, полученного как сумма спектров двух *E*-изомеров фотохрома **2**, что свидетельствует о наличии взаимодействия между фотохромами в диаде в основном S_0 состоянии (см. рис. 1). Анализ спектров флуоресценции свидетельствует о взаимодействии двух фотохромов в диаде также и в возбужденном S_1 состоянии. Наблюдаются два характерных признака образования эксимера (т.е. возбужденного димера): длинноволновый сдвиг спектра излучения по сравнению с мономером **2** при совпадении спектров возбуждения эксимера и мономера.

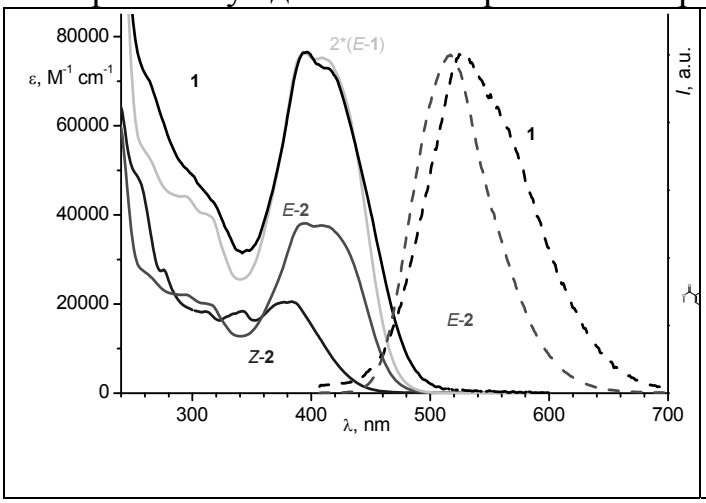


Рис. 1*. Спектры поглощения (сплошные линии) EE изомера диады **1**, транс- (E-) и цис- (Z-) изомеров модельного фотохрома **2**; спектр диады, рассчитанный как сумма спектров двух модельных фотохромов; нормированные спектры флуоресценции (пунктирные линии), длина волны возбуждающего света 397 нм.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Гибридный нанокомпозит «гидротермальный углерод/кремнезем» - эффективный универсальный адсорбент для очистки водных сред

Бураков А.Е., Кузнецова Т.С., Буракова И.В.,
Ананьева О.А., Мкртчян Э.С.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

В современном мире важнейшее внимание уделяется вопросам техногенной и экологической безопасности. Одной из острых проблем является ситуация с высоким уровнем загрязненности водных систем поллютантами различной химической природы, близким к критическому для существования человечества.

Создание эффективного, недорогого и универсального материала, способного качественно удалять из водных сред органические загрязнители и токсичную неорганику при реализации жидкофазных сорбционных процессов – актуальная задача, решаемая множеством ведущих научных коллективов мира.

Авторами предложено использование в качестве такого материала гибридного нанокомпозита, представляющего собой углеродный продукт гидротермальной карбонизации растительных прекурсоров, заключенный в матрицу силикагеля, опционально содержащий дополнительный структурообразователь (например, углеродные нанотрубки).

Методика синтеза разработанных материалов включает следующие стадии: обработка в автоклаве влажного исходного органического материала при температуре 180-200^{o}C в течение 12-24 часов до завершения гидротермальной карбонизации (ГТК), фильтрование, предварительное обезвоживание. Далее к полученному продукту ГТК добавляли кремнезоль с последующим гелеобразованием путем регулирования pH, температуры и времени при условии обеспечения гомогенности формируемой смеси. Далее осуществляли старение полученного геля, опционально – промывку, и высушивание до получения готового продукта, в частности, с использованием лиофилизации. Применение углеродных нанотрубок в качестве структурообразователя в получаемом нанокомпозите обосновывается уменьшением сжатия пористой структуры геля при удалении растворителя из пор материала.

Полученные образцы разработанного нанокомпозита показали высокую адсорбционную способность в процессах удаления синтетических органических красителей и тяжелых металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, https://rscf.ru/project/22-13-20074

Синтез и сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам европия материала на основе мезопористого углерода

Буракова И.В.[1], Бураков А.Е.[1], Милютин В.В.[2], Некрасова Н.А.[2]
1. ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов
2. ИФХЭ РАН, Москва

Задача получения материалов, способных к эффективной адсорбции различных вредных примесей, в числе которых есть и радиоактивные элементы, является весьма важной и актуальной. В настоящее время для извлечения радиоактивных элементов из водных растворов широко применяются сорбционные методы с использованием адсорбентов различных типов: органических ионообменных смол, природных цеолитов, синтетических неорганических сорбентов. Углеродсодержащие адсорбенты (активированные угли (АУ), углеродные графеновые структуры и др.) также применяются для выделения радиоактивных элементов.

В настоящей работе изучен процесс жидкофазного извлечения радиоизотопов европия разработанным нанокомпозиционным адсорбентом на основе мезопористого углерода (МПУ), изучены сорбционные характеристики созданного нанокомпозита по отношению к радионуклиду ^{152}Eu. Авторами был синтезирован нанокомпозит на основе декстрина, фенолформальдегидной смолы, многостенных углеродных нанотрубок и гидроксида калия. В работе были получены и исследованы физико-химические свойства нанокомпозита с помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, Рамановской спектроскопии. Для получения сравнительных характеристик, кроме разработанного МПУ в работе использовали коммерческие сорбенты: древесный и кокосовый АУ, сильнокислотный сульфокатионит гелевого типа.

Адсорбционные исследования проводились в статических условиях. В качестве водной среды использовалась водопроводная вода с pH=7.6 и pH=2, морская вода Черного моря с pH=7.8. Установлено, что наибольшее значение коэффициента распределения K_d радионуклида ^{152}Eu имеет МПУ и его значения составляют $(4.2\pm1.2)\times10^6$, $(1.5\pm0.1)\times10^3$, $(2.3\pm0.4)\times10^5$ см^3/г для водопроводной воды с pH=7.6 и pH=2, а также соленой морской воды, соответственно. Обнаружено, что в нейтральных водных растворах МПУ имеет наибольшую активность по ^{152}Eu. Согласно полученным кинетическим данным время контакта при сорбции ^{152}Eu на МПУ составило 5 мин, что в 3 раза быстрее, чем для древесного АУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, https://rscf.ru/project/22-13-20074

Эффективность модифицированных липосом в доставке митохондриальных ядов

Васильева Л.А.[1], Гайнанова Г.А.[1], Эюпова Р.Ф.[1], Любина А.П.[1], Амерханова С.К.[1], Волошина А.Д.[1], Сибгатуллина Г.В.[2], Самигуллин Д.В.[2], Петров К.А.[1], Захарова Л.Я.[1]

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань
2. Казанский институт биохимии и биофизики - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Направленность наноразмерных систем доставки лекарств к определенным органеллам клетки является очень важной характеристикой, которая может повысить эффективность многих лекарственных веществ. В настоящее время большое внимание уделяется митохондриям как ключевым мишеням для лечения целого ряда серьезных заболеваний, таких как метаболические заболевания, рак, нейродегенеративные заболевания и т.д. Направленная доставка лекарственных средств в митохондрии может быть достигнута путем введения митотропных лигандов в состав липосом, например, алкилтрифенилфосфоний бромидов (ТФФБ-n). Делокализованный положительный заряд данных ПАВ не только обеспечивает коллоидную стабильность липосом при хранении, но и является ключевым фактором, влияющим на направленность липосом к митохондриям клетки. Таким образом, целью настоящей работы является оценка митотропной активности липосом на основе соевого фосфатидилхолина, холестерина и ТФФБ-n (n=10, 12, 14, 16) при разном соотношении компонентов, загруженных митохондриальным ядом ротеноном.

Показано, что размеры для всех систем находятся в пределах 100-130 нм в диаметре с высокими значениями дзета-потенциала (≈30-50 мВ). Установлено, что варьирование длины алкильной цепи и соотношения компонентов не сильно влияют на физико-химические характеристики везикул, однако включение ТФФБ-14 увеличивает способность липосом проникать в опухолевые клетки линии HuTu 80 (аденокарцинома двенадцатиперстной кишки). Стоит отметить, что инкапсулирование ротенона в модифицированные липосомы приводит к увеличению его цитотоксичности в отношении клеточной линии HuTu 80. Кроме того, выявлено, что цитотоксическое действие тестируемых систем обусловлено индукцией апоптоза по внутреннему митохондриальному пути. Митохондриальная направленность модифицированных систем была подтверждена с помощью конфокальной микроскопии: большая степень колокализации модифицированных липосом с митохондриями опухолевых клеток по сравнению с обычными липосомами.

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

Термодинамические и структурные характеристики крахмалов, экстрагированных из почти-изогенных и замещенных линий пшениц

Вассерман Л.А.[1,2], Кривандин А.В. [1], Шаталова О.В.[1], Филатова А.Г.[2], Васильев В.Г.[3], Сергеев А.И.[2],Шоева О. Ю.[4] , Гольдштейн В.Г.[5]

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ФИЦ ИХФ РАН, Москва
3. ИНЭОС РАН, Москва
4. ИЦиГ СО РАН, Новосибирск
5. ВНИИК–филиал ФГБНУ «ФИЦ картофеля имени А.Г. Лорха», МО

Среди дополнительных источников антиоксидантных соединений, употребляемых в пищу и необходимых для здоровья человека, в настоящее время все чаще рассматриваются продукты зерновых злаков, содержащих флавоноидные пигменты – растительные соединения фенольной природы.Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется селекции растений, в частности, пшеницы, содержащий антоцианы и физико-химическим свойствам крахмалов из них.

В данном исследовании оценивались термодинамические, структурные и некоторые физико-химические свойства крахмалов из почти-изогенных и замещенных линий мягкой пшеницы, содержащие различные комбинации аллелей в локусах *Pp* и *Ba*.Показано, что полиморфная структура во всех исследованных крахмалах не меняется и характеризуется А-типом, при этом степень кристалличности немного возрастает в модифицированных образцах. Морфология гранул крахмалов крахмалов в модифицированных образцах по сравнению с крахмалом родительского сорта «Саратовская 29» изменяется, гранулы крахмалов модифицированных образцов характеризуются более правильной формой и доля крупных по размерам гранул в них увеличивается. Термодинамические параметры плавления амилопектина увеличиваются по сравнению с соответствующими параметрами крахмала из родительского сорта «Саратовская 29», при этом параметры плавления амилозо-липидных комплексов характеризуются близкими значениями. Водные гели модифицированных образцов характеризуются отличающимися реологическими характеристиками и скоростями химического обмена протонов водыпри взаимодействии с протонами гидроксилов в гели крахмалов. Возможные пути влияния различных комбиниций аллелей в локусах *Pp* и *Ba* на термодинамические и физико-химические характеристики пшеничных крахмалов обсуждаются.

Работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ.

Фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2 и SiO_2 в реакциях термического разложения поликарбонатных нанокомпозитов

Волкова Н.Н.[1], Волков В.Т.[2], Богданова Л.М.[1]

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Исследована кинетика термической деструкции поликарбонатных пленок, содержащих наночастицы TiO_2, и SiO_2. Окислы наносили на полимерные пленки методом электронно-лучевого испарения соответствующих соединений в вакууме. Средневзвешенная толщина нанесенного слоя составляла 5 - 30 Å, что соответствовало массовой доле наночастиц в полимере ~ 0.003-0.020 %. За кинетикой разложения следили по уменьшению массы нанокомпозитов в вакууме при T=100-423°C.

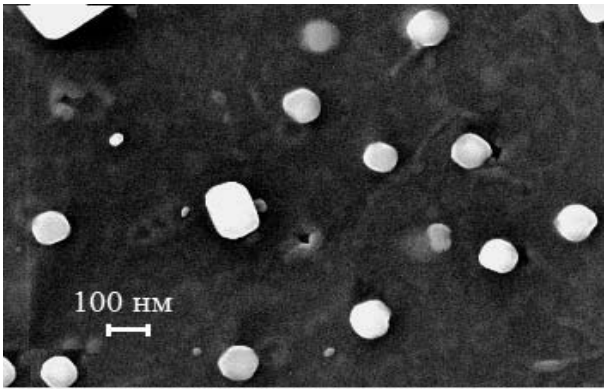


Рис.1. СЭМ-изображение пленки ПК, содержащей 0.01 масс. % наночастиц TiO_2.

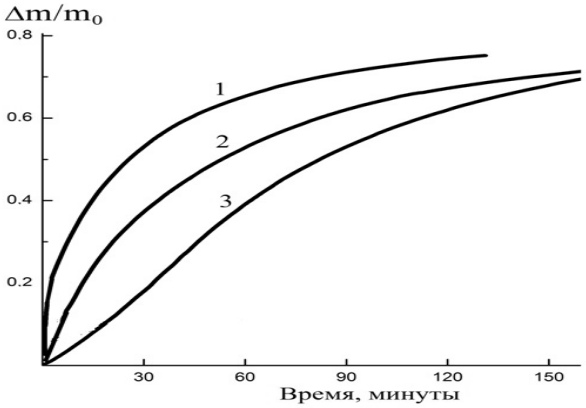


Рис. 2. Кинетические кривые уменьшения массы при термодеструкции пленки ПК без TiO_2 (2); содержащей 0.01 масс. % необлученных (1) и облученных (3) наночастиц TiO_2; T=420°C.

Осажденные на поликарбонатные пленки наночастицы TiO_2 имели вид, представленный на рис.1. Для активации каталитического действия наночастиц полученные нанокомпозиты облучали ртутной лампой ДРТ-400 (длина волны $\lambda < 390$ нм) в течение 6 часов. Тем не менее, обнаружено, что скорость разложения предварительного облученных полимерных нанокомпозитов с ростом концентрации наночастиц TiO_2 и SiO_2 уменьшается, в то время как необлученные поликарбонатные пленки в присутствии наночастиц TiO_2 разлагаются быстрее (рис. 2). Добавление в свежий полимер твердых продуктов разложения нанокомпозитов, содержащих частицы TiO_2, также приводит к увеличению скорости разложения поликарбоната, что позволяет говорить о катализе термораспада последнего необлученными частицами TiO_2. Замедление же скорости уменьшения массы при разложении облученных нанокомпозитов, по-видимому, вызвано фотокатализом конкурирующих реакций сшивания полимерных цепей наночастицами TiO_2 и SiO_2.

Работа выполнена по темам Гос. задания: №№ гос. регистрации АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А19-119032690060-9.

Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт для получения проводящих пленок на основе углеродных материалов

Миронюк В.Н., Аль-Альвани А.Ж.К., Гавриков М.В., Хассун О.А., Глуховской Е.Г.
Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, Саратов

Углеродные нанотрубки УНТ организованные в пленочную структуру обладают большими перспективами применения в качестве электродных материалов для различных областей, в частности для тонкопленочных фотовольтаических структур. Одним из способов формирования таких структур является метод Ленгмюра-Блоджетт, позволяющий создавать мономолекулярные пленки с контролем плотности молекул в слое.

Исследованы особенности формирования ленгмюровских монослоев на основе углеродных материалов – углеродных нанотрубок, графенов. Монослои переносились на твердые подложки, после чего исследовались их рельеф и проводящие свойства. Хотя сплошность покрытия хорошо регулировалась степенью сжатия слоя на поверхности воды, однако при нанесении контактов наблюдалась неоднородность покрытия. Для улучшения однородности монослоев на поверхности воды к растворам углеродных материалов добавлялось небольшое количество (до 10 %) раствора поверхностноактивного вещества (ПАВ) – арахиновой кислоты.

Проводящие свойства исследовались в плане и в поперечном направлениях. Также полученные пленки использовались в качестве контактных слоев к слоям замещенных порфиринов push-pull типа (фотоактивного межэлектродного слоя) в сэндвич структурах. Выявлено, что добавление ПАВ влияет на проводящие свойства углеродных пленок незначительно.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета им.

Влияние температуры субфазы на формирование монослоев Ленгмюра производного порфирина push-pull типа

Миронюк В.Н., Аль Алвани А.Ж.К., Гавриков М.В., Хассун О.А., Глуховской Е.Г.
Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, Саратов.

Благодаря уникальным свойствам преобразования солнечной энергии, пленки порфирина находят свое применение в органических солнечных батареях [1]. Перспективной технологий для создания упорядоченных органических пленок, а также нанокомпозитов на основе наночастиц в органической матрице является технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [2]. В абсолютном большинстве случаев для формирования монослоя (МС) в ванне ЛБ используется вода и определяющим технологическим фактором в процессе формирования упорядоченного состояния молекул является температура субфазы [3]. Поэтому в работе проведено исследование влияния температуры субфазы на формирование МС порфирина.

Для формирования плавающего МС использовался раствор производного порфирина – 5-(4 гидроксифенил)-10,15,20-трис (4-n-метил-оксифенил) порфирин (ПП) в хлороформе с концентрацией 10^{-4} М. Для формирования МС ленгмюровская ванна заполнялась деионизованной водой 1 типа и термостатировалась при температурах 1; 10; 20; 30; 40 °С. МС ПП переносили на твердые пластины кремния и исследовали методами атомно-силовой микроскопией (АСМ).

На изотермах сжатия характерно отсутствие коллапса, а при увеличении количества вещества, изотермы смещаются в сторону меньших площадей. Для таких МС является типичным формирование наноагрегатов различного размера, зависящего от концентрации молекул на поверхности воды. При повышении температуры субфазы в диапазоне от 1 до 40 °С площадь на молекулу МС увеличивается на 14,5 %, а модуль сжатия МС уменьшается на 53,8 %.

АСМ исследования показали постепенное изменение формы агрегатов с повышением температуры формирования МС. При t = 1; 10 °С они имеют вытянутую форму, при 20 °С пленка становится сплошной со средней толщиной около 10 нм, при 30 и 40 °С наноагрегаты приобретают сферическую форму, а средняя толщина пленки увеличивается на 14 %. Полученные результаты коррелируют с результатами исследований пленок полученных вакуумными методами.

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

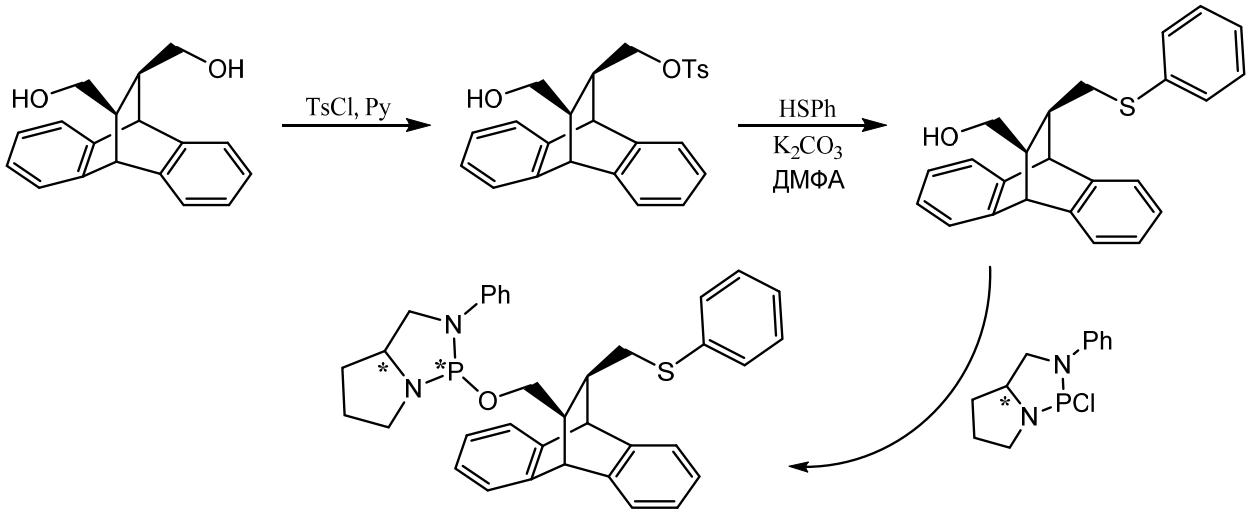
[1] *Marczak R. et al. // Langmuir 23 1917–23.*
[2] *Mironyuk V.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser.* ***2086*** *012195.*
[3] *Al-Alwani A.J. et al. // 2018 BioNanoScience 8 1081–6.*

Новые *P,S*-бидентатные 1,3,2-диазафосфолидиновые лиганды в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещениях.

Гаврилов В.К., Васильев Р.М.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

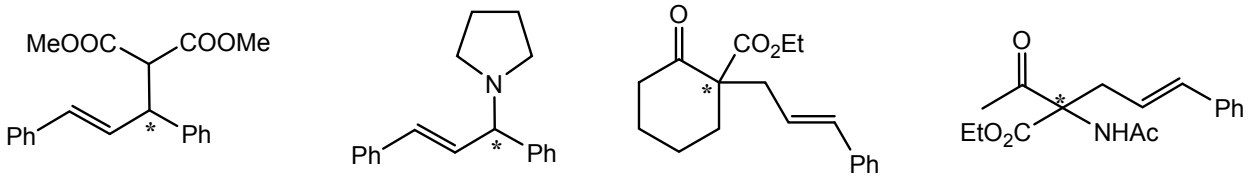
Диамидофосфитные лиганды, располагающие 1,3,2-диазафосфолидиновым циклом, являются результативной группой индукторов хиральности. Они обладают сбалансированными электронными характеристиками, повышенной устойчивостью к гидролизу, окислению и успешно применяются в Pd-, Rh-, и Ni-катализируемых асимметрических превращениях. При этом *P,S*-бидентатные диамидофосфитные лиганды представляют сравнительно редкую группу асимметризующих агентов. В тоже время разная природа донорных гетероатомов, обеспечивающая дополнительную структурную и электронную асимметрию, может благоприятно сказываться на каталитической активности лигандов.

Прямым фосфорилированием 1,4-тиоэфирспирта получены ранее неизвестные *P,S*-бидентатные диамидофосфитные лиганды **L1a-b**:



L1a (S_c, R_p), **L1b** (R_c,S_p)

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



до 94% *ee* до 93% *ee* до 89% *ee* до 64% *ee*

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

Фотоинициированный транспорт носителей заряда в слоях коллоидных квантовых точек PbS: влияние лигандных оболочек

Гак В.Ю.[1,2]*, Гадомская А.В.*[1,2]*, Спирин М.Г.*[1]*, Бричкин С.Б.*[1,2]*, Разумов В.Ф.*[1,2]
1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. НИУ МФТИ, Долгопрудный

Фотоинициированные процессы транспорта электронного возбуждения и носителей заряда играют определяющую роль в различных фотоэлектрических устройствах, применение в которых полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ) дает ряд новых функциональных и технологических преимуществ, в том числе простоту изготовления, снижение стоимости, уменьшение габаритных размеров и достижение более высоких значений предельных функциональных характеристик. Среди примеров применения ККТ можно привести солнечные батареи, светоизлучающие диоды и ИК-фотодетекторы. Однако, в настоящее время нет ясного понимания механизма данных процессов в системах сильно взаимодействующих ККТ.

В рамках изучения этого механизма были поэтапно исследованы процессы замены в твердых слоях ККТ сульфида свинца (PbS) длинноцепочечных лигандов, применяемых при их синтезе, на короткие молекулы или ионы. Для замены нами были использованы йодид тетра-*н*-бутиламмония (TBAI), этан-1,2-дитиол (EDT) и роданид аммония (NH_4SCN) в виде растворов в ацетонитриле или метаноле.

Для проведения измерений зависимости фотоэлектрофизических характеристик тонких плотноупакованных слоев ККТ PbS от размера и состава их лигандной оболочки были изготовлены экспериментальные образцы ККТ, нанесенных с использованием метода *spin-coating* на кремниевые (SiO_2/Si) подложки с напыленными встречно-штыревыми золотыми микроэлектродами, с послойной заменой лигандов. Анализ качества полученных покрытий выполнялся методами оптической, атомно-силовой микроскопии и оптической бесконтактной профилометрии.

Для данных образцов с целью получения количественных зарядово-транспортных характеристик измерены вольтамперные характеристики в зависимости от толщины слоёв и интенсивности действующего света, рассчитаны значения удельной фото- и темновой проводимости, а также исследованы кинетические параметры фототока.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 21-73-20245.

Влияние технологии синтеза триаминотринитробензола на физико-химические и газодинамические характеристики взрывчатых композиций на его основе

Галиуллин И.Г., Гармашев А.Ю., Грецова А.Н., Еганов К.В., Мирошкин К.М., Просвирнин К.М., Сарафанников А.В., Смирнов Е.Б., Чемагина И.В.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», Снежинск

В настоящее время в составе низкочувствительных взрывчатых композиций активно используется индивидуальное взрывчатое вещество триаминотринитробензол (ТАТБ) [1], обладающее малой чувствительностью к тепловому, механическому и ударно-волновому импульсу.

Из литературы известны несколько технологий получения ТАТБ. Наибольшее применение нашли хлоранилиновая [1, 2] и флороглюциновая [1, 3] технологии синтеза.

Полученные кристаллы ТАТБ по данным технологиям имеют некоторые различия в физико-химических характеристиках: состав примесей, дисперсность, плотность, термостойкость и др. Данные различия в определенной степени могут оказывать влияние на прочностные и газодинамические характеристики смесевых композиций на его основе.

В настоящей работе проведены исследования физико-химических и газодинамических характеристик смесевых композиций на основе ТАТБ, полученного обоими способами. По результатам исследований было установлено, что взрывчатая композиция на основе ТАТБ, изготовленного из флороглюцина, обладает меньшей детонационной способностью и деформационно-прочностными характеристиками, нежели аналогичная композиция на основе ТАТБ, полученная из трихлоранилина. С увеличением дисперсности кристаллов ТАТБ, изготовленного из флороглюцина, происходит увеличение детонационной способности и деформационно-прочностных характеристик до уровня аналогичных характеристик взрывчатой композиции на основе ТАТБ, полученной по хлоранилиновой технологии. Термостойкость исследуемых взрывчатых композиций слабо зависит от дисперсности кристаллов ТАТБ.

[1] Жилин В.Ф. Малочувствительные взрывчатые вещества: учеб. пособие / В.Ф. Жилин, В.Л. Збарский, П.В. Юдин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. – 160 с.

[2] Патент US 3,985,595. Intensitive explosive composition of halogenated copolymer and triaminotrinitrobenzene.

[3] Патент US 7,763,753 Bl. Methods for the production of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene.

О методических основах исследования монослоев Ленгмюра: применение 3D методик для описания квази-2D объектов

Глуховской Е.Г., Аль Алвани А.Ж., Миронюк В.Н., Гавриков М.В., Хассун О.А.
Саратовский государственный университет, Саратов

Для характеристики квазидвумерного монослоя Ленгмюра (МС) по аналогии с 3D упругими телами используется параметр – сжимаемость. Она понимается как «мягкость» МС, сформированного на поверхности жидкой субфазы; прямо пропорциональна величине относительной деформации монослоя и обратно пропорциональна увеличению поверхностного давления, которое вызывает эту деформацию. Модуль сжатия МС (имеет смысл «жесткости») – величина обратная сжимаемости.

Для случая объемных тел в механике сплошных сред есть аналогичные формулы. Важно то, что в них при расчетах относительной деформации используется размеры не напряженных тел, их исходные размеры до деформации. Т.о. рассчитанные упругие константы не зависят от размера тела, а зависят от внутренних свойств материала (как, например, модуль Юнга) и являются характеристическими величинами. Когда вместо размеров недеформированных тел в формулах используются некоторые текущие размеры тела (в том числе размеры тела, находящегося в состоянии механического напряжения), получаемые величины не могут являться характеристическими.

При сжатии МС от состояния 2D-газовой фазы до состояния коллапса происходят ряд изменений, которые не укладываются в единую математическую модель. В состоянии газовой фазы взаимодействие между молекулами ПАВ практически отсутствует, однако одновременно с этим существует довольно сильное взаимодействие с молекулами водной подложки во многом определяющее ориентацию, поведение (в том числе текучесть и вязкость) молекул МС на поверхности воды. В состоянии же плотной упаковки молекул ПАВ влияние водной подложки может быть ничтожно мало по сравнению с взаимодействием собственно молекул ПАВ (по некоторым упрощенным оценкам поверхностное давление в 50 мН/м может соответствовать давлению на торец монослоя в 250 атмосфер [1]). Следствием большого диапазона давлений при сжатии МС в нем могут происходить фазовые переходы как 1, так и 2 рода. Для модельного описания поведения МС применим подход, развиваемый в механике упруго деформированного, пластично деформированного твердых тел, а также жидкости и газа.

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

1. Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки // Успехи физических наук. 1988. Т. 155, № 7. С. 443–480.

Метод сканирующей магнитометрии для определения характеристик слабомагнитных и магнитно-мягких материалов.

Гребенщиков Ю.Б.[1],Данилов Г.Е.[2], Игнатов А.С.[2],Гудошников С.А.[1,2]
1. ИЗМИРАН, г. Москва
2. НИТУ «МИСиС» г. Москва

Измерение магнитных полей различных объектов с помощью сканирующего магнитометра -современный метод, лежащий в основе ряда методик неразрушающего магнитного контроля. Суть данного метода заключается в поточечном измерении локальных магнитных полей вблизи поверхности исследуемого объекта, построении на основе полученных данных соответсвующихмагнитных изображений и их последующей интерпретации. С помощью данного метода можно находить пути протекания токов, обнаруживать дефекты в токопроводящих конструкциях, определятьналичие магнитной структуры и др. В данной работе с использованием сканирующего магнитометра предложена новая методика определения кривых намагничения и петель гистерезиса образцов с малым магнитным моментом (10^{-3}- 10^{-6}emu) в области слабых магнитных полей (± 50 Э). Полученные характеристики сравниваются с петлями гистерезиса, измеренными с помощью вибрационного магнитометра.

Отработка метода проводилась с использованием сканирующего магнитометра, в котором в качестве магнито-чувствительного элемента использовался магнитоимпедансный датчик на основе аморфного ферромагнитного микропровода. Отличительными особенностями используемого сканера являлись высокая чувствительность к магнитному полю (~ 10^{-4} Э) и пространственное разрешение на уровне 1 мм.

В качестве исследуемых образцов были выбраны тонкие, порядка десятков микрон,полоски магнитно-мягкого материаларазмером 1×5 мм. В ходе измерений образцы последовательно намагничивались в продольном поле до значений ± 30 Э с шагом 1 Э. При этом для каждого значения намагничивающего поля проводилась запись распределения перпендикулярной компоненты магнитного поля над определенной областью поверхности образца. Сравнение экспериментальных распределений магнитных полей с расчетными значениями магнитного поля образца позволило получить кривые намагничения и петли гистерезиса в указанной области внешних полей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 20-19-00607 и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» НИТУ «МИСиС», грант К2-2022-018.

Влияние плазмонных эффектов наночастиц родия на фотопроцессы ароматических аминокислот.

Демишкевич Е.А.[1,2], Зюбин А.Ю.[1], Евтифеев Д. О.[1], Самусев И.Г.[1]
1. БФУ им. И. Канта, Калининград
2. СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Явление усиления флуоресценции вблизи металлических наноструктур при размерах, значительно меньших ее длины волны, используется во многих научных областях, таких как медицина, оптическая связь, спектроскопия, химическое зондирование.

Для работы с биологическими объектами особенно эффективным является использование ультрафиолетового диапазона длин волн, в дополнение к видимой и инфракрасной областям.

В настоящее время уже проведены теоретические исследования, которые доказывают, что Rh обладает сильным УФ-плазмонным откликом.

В рамках данной работы были синтезированы наночастицы (НЧ) родия и исследованы фотопроцессы в комплексах ароматическая аминокислота и наночастицы родия. Для исследования были выбраны две ароматические аминокислоты, а именно тирозин и триптофан, которые входят в состав мембраны тромбоцита человека. В процессе работы были определены зависимости интенсивности флуоресценции триптофана и тирозина в зависимости от концентрации наночастиц родия в растворе.

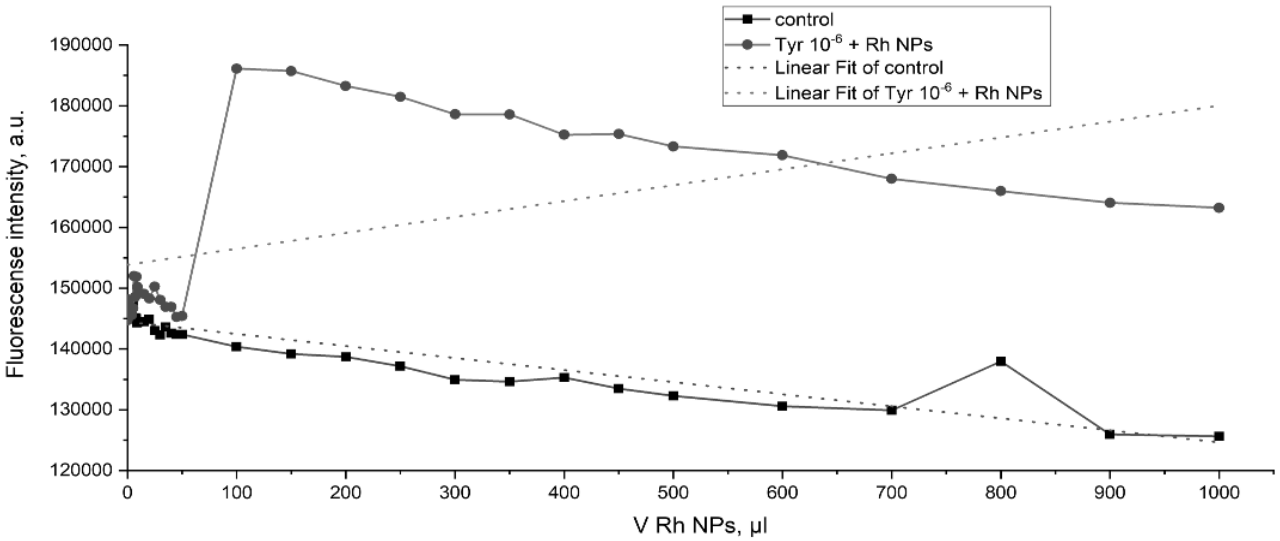


Рисунок 1. Кривая зависимости максимума интенсивности флуоресценции тирозина 10^{-6} М от добавляемого объема НЧ родия.

Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центрматематических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамкахСоглашения №075-02-2022-872.

Порошковый состав, содержащий детонационные наноалмазы (ДНА) - эффективная добавка в электролит износостойкого хромирования.

Долматов В.Ю.[1], Богданов С.П.[2], Марчуков В.А.[1], A. Vehane[3], V. Myllymäki[3]
1. ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург
2. СПБГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург
3. Carbodeon Ltd. Oy, Finland, Vantaa

Применение детонационных наноалмазов (ДНА) для нанесения гальванических покрытий известно более 30 лет, но широкого распространения не получило, так как была возможность использования только водных (5 мас. % по ДНА), не стойких во времени, суспензий, с получением нестабильных результатов по качеству покрытий. Кроме того, перевозка ~95% воды в виде суспензий очень затратна.

К настоящему времени впервые разработан ряд сухих порошковых составов (ПС), содержащих 72,5±2,5 мас. % ДНА, хорошо совместимых с электролитами хромирования, никелирования, золочения, серебрения и дающих высокое качество покрытий.ПС - не токсичен, не мутагенен, не канцерогенен.

Использование ПС возможно в трех вариантах:

1. Наиболее оптимальный - внесение в дистиллированную воду с последующей обработкой ультразвуком (УЗ), а затем - в электролит;
2. Внесение в воду без обработки УЗ, а затем - в электролит;
3. Наименее оптимальный - внесение ПС непосредственно в электролит.

В данной работе описано применение ПС для классического электролита износостойкого хромирования, одного из самых применяемых в мире, его состав: Cr_3O – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л, ПС (в расчете на ДНА) - 5,0 г/л. Режим осаждения: плотность тока - 50 А/дм^3, температура электролита 55°С. Рабочая концентрация ДНА - от 5,0 до 1,0 г/л в электролите.

Таблица 1. Сравнительные значения по микротвердости и износостойкости (хром изностойкий)

№ п/п	Количество добавки в расчете на ДНА, г/л	Микротвердость, H_μ, кгс/мм^2 Толщина покрытия 20 мкм (40 мин.)							Износ, г
		Точка 1 (центр)	Точка 2 (верх справа)	Точка 3 (верх слева)	Точка 4 (низ справа)	Точка 5 (низ слева)	Средняя	Разница между максимальным и минимальным значениями	
1	-	690	750	887	874	892	818,6	202	0,043
2	5,0	1050	1032	982	994	1057	1023	75	0,011

Из таблицы 1 видно, что износ хромового покрытия при внесении в электролит ПС упал в 3,9 раза.

Рассеивающую способность электролита (равномерность осаждения металла) косвенно можно охарактеризовать и разницей между максимальным и минимальным значениями микротвердости для одного и того же образца. Из таблицы 1 видно, что такая разница значительна для хромового покрытия без добавки ПС (более 200 кгс/мм^2) и наоборот, вполне приемлема для хромового покрытия с ДНА (75 кгс/мм^2).

В процессе работы было показано, что слишком высокая микротвердость (для изностойкого хрома), более 1100 кгс/мм^2, приводит к охрупчиванию покрытия (падает износостойкость) и значительному трещинообразованию - появлению большого количества мелких трещин. Истирание таких покрытий приводит к частичному отслоению микрочастиц покрытий с обнажением матрицы (падает адгезия покрытия к матрице).

Исследование выполнено за счет гранта РНФ в рамках научного проекта №21-73-30019.

DFT-моделирования окисления и восстановления наноструктур благородных и переходных металлов

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

С помощью квантово-химического моделирования в приближении теории функционала плотности (DFT) исследована адсорбция атомарного H и O на кластерах Au_{13}, Cu_{13}, Ni_{13} и Pt_{13} на подложках графита с различными дефектами. Целью данной работы было исследования зависимости адсорбционных свойств, а именно энергии связи и локальной плотности состояний, наноструктур на основе благородных и переходных металлов на подложке графита от положения адатома и дефектности подложки.

Моделирование адсорбции H и O на кластерах металлов, нанесенных на подложку графита, проводилось в программных пакетах QuantumEspresso 5.1.1 (QE) [1]. Исследование особенностей взаимодействия атомов H и O с кластерами металлов производилось путем расчета энергии связи при различном положении адсорбата на поверхности кластера относительно подложки графита, т.е. на различных сайтах адсорбции. Для адсорбции H и O рассчитывались соответствующие изменения локальной спроектированной плотности состояний системы, которые сопоставлялись с топографическими и спектроскопическими особенностями СТМ/СТС измерений.

Согласно проведенному исследованию энергия связи кластеров переходных металлов Ni_{13} и Pt_{13} больше, чем энергия связи кластеров благородных металлов Cu_{13} и Au_{13}, По-видимому, это является наиболее существенным фактором, определяющим качественные различия адсорбционных свойств исследованных наночастиц. Для кластеров благородных металлов, слабо взаимодействующих с подложкой, характерно снижение плотности состояний при адсорбции H, причем для золота адсорбция на сайтах вблизи интерфейса становится предпочтительней. Напротив, для кластеров переходных металлов более реакционноспособными становятся сайты на вершине кластера. Результаты моделирования и СТМ-СТС экспериментов показали качественную корреляцию.

Все расчеты выполнены с использованием ресурсов МСЦ РАН

1. P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21, 395502(2009)
2. B. Hammer, J.K. Norskov // Surf. Sci. V. 359(1-3), 306(1996).

Кинетика оксидативного гемолиза эритроцитов под действием пероксидного инициатора

Дубенская Н.А.[1], Соколова Е.М.[2], Психа Б.Л.[2], Нешев Н.И.[2]
1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
2. ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка

Известно, что при нарушении антиоксидантной системы в клетках возрастает количество активных метаболитов кислорода, которые вызывают разнообразные оксидативные повреждения, приводящие клетку к состоянию окислительного стресса. Эффективным средством фармакологической коррекции оксидативных повреждений мембран служат биоантиоксиданты. В связи с этим не теряет своей актуальности и практической значимости развитие биологических моделей, на которых осуществляется тестирование химических соединений на антиоксидантную активность.

Работа посвящена исследованию пероксидного гемолиза эритроцитов под действием инициатора пероксидного окисления липидов, трет-бутилгидропероксида (t-BuOOH).

В период времени, предшествующий началу гемолиза было обнаружено нарастание уровня ТБК-реактивных продуктов в мембранах эритроцитов, зависящее от концентрации t-BuOOH, что свидетельствовало об активации ПОЛ.

В широком диапазоне концентраций была исследована кинетика гемолиза 0,2%-ной суспензии эритроцитов мыши под действием t-BuOOH. Гемолитическую активность t-BuOOH количественно характеризовали временем достижения 10% уровня гемолиза – период индукции гемолиза. Зависимость периода индукции гемолиза от начальной концентрации t-BuOOH была существенно нелинейной и хорошо аппроксимировалась затухающей биэкспоненциальной функцией вида $y = A_1 e^{-k_1 C} + A_2 e^{-k_2 C} + y_0$, выходящей на стационарный уровень при высоких концентрациях t-BuOOH. Это может указывать на присутствие в системе двух различных факторов или процессов, влияющих на процесс гемолиза противоположным образом. С этим согласуется более ранний выход гемолитических кривых на плато при самых высоких концентрациях t-BuOOH ($2 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$), что вероятно указывает на присутствием в системе
различных факторов, влияющих на процесс гемолиза противоположным образом.

Делается вывод, что взаимодействие t-BuOOH с клеткой может включать сложные процессы, не ограничивающиеся пероксидацией липидного субстрата. Это обстоятельство следует учитывать при возможном практическом использовании t-BuOOH в качестве инициатора пероксидного гемолиза в эритроцитах.

Динамика диссипативной двухуровневой квантовой системы (*ДКС_2*) в квазимонохроматическом импульсном лазерном поле

Дубина Ю.М.
ИПУ РАН, Москва

Двухуровневая квантовая система является простейшим квантовым объектом. На Рис.1 представлена диаграмма уровней– |1> и |2>, в *ДКС_2*.

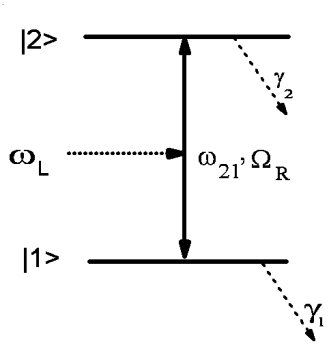


Рис. 1. Диаграмма двухуровнекой квантовой системы

Динамика ДКС_2 подчиняется модифицированному, с феноменологическим учётом затухания, матричному квантовому уравнению Лиувилля

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{2}\left(i[H,\rho] + \{\Gamma,\rho\}\right) . \quad (1м)$$

Уравнение (1м), с помощью произведения Кронекера, преобразуется в векторную форму– (1в). К результату такого преобразования применяется «приближение вращающейся волны». В итоге этого приближения получаем векторную форму квантового уравнения с постоянными коэффициентами – (2в). Векторной форме – (2в), соответствует матричная форма – (2м).

Для формы (2м) получено точное аналитическое решение – огибающая матрицы плотности, включающая динамику заселённостей уровней– |1> и |2>, ДКС_2 и квадратурных составляющих когерентности. Форма – (2в), использована для верификации точного аналитического решения с помощью компьютерного моделирования на платформе MATLAB. Графики, представленные на Рис. 2, Рис.3, верифицируют точное аналитическое решение, описывающее динамику процессов в ДКС_2.

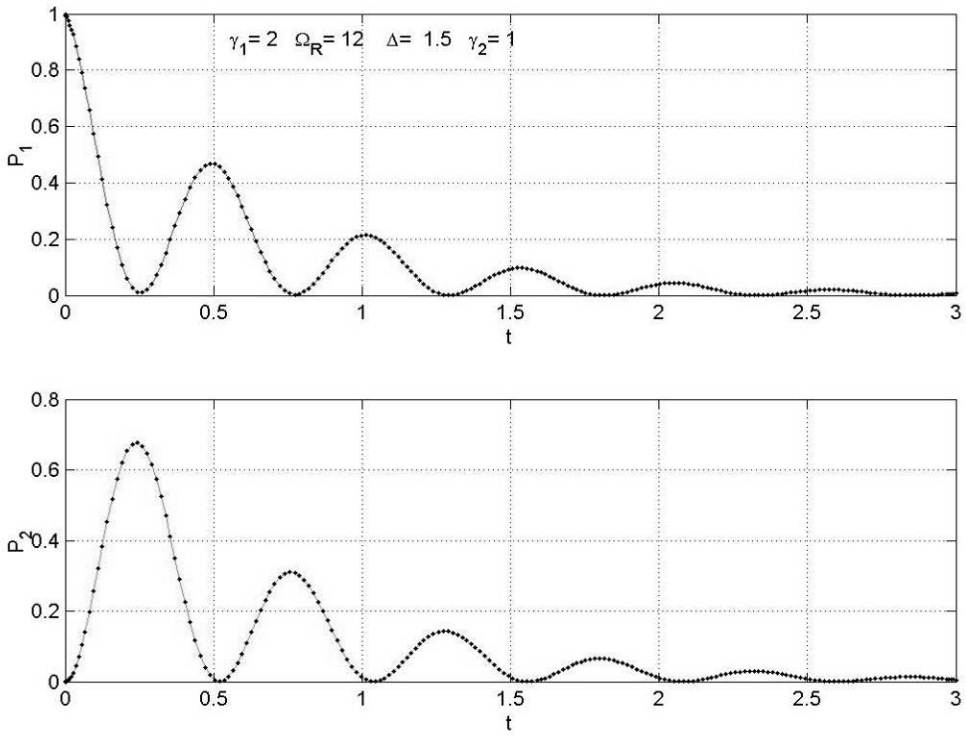


Рис. 2. Графики заселённостей. Сплошные линии получены при компьютерном моделировании согласно системе – (2в), а отдельные точки – согласно формулам точного аналитического решения системы – (2м).

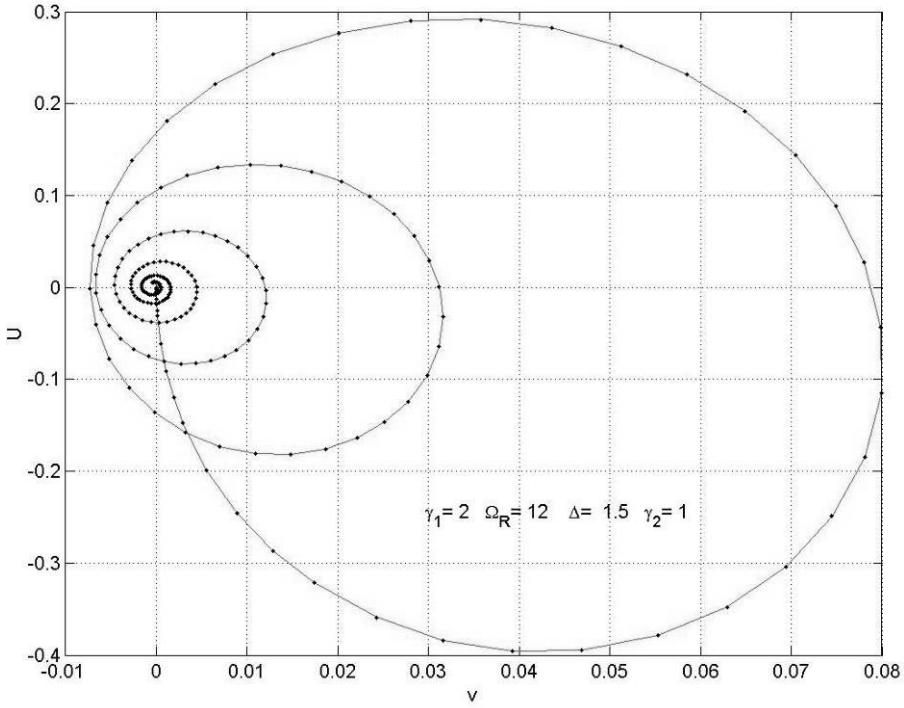


Рис. 3. Фазовые диаграммы квадратурных составляющих когерентности. Сплошные линии получены при компьютерном моделировании согласно системе – (2в), а отдельные точки – согласно формулам точного аналитического решения системы – (2м).

Управление параметрами углеродных наноматериалов на стадии получения катализатора

Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Алексеев С.Ю.
ФГБОУ ВО ТГТУ, г. Тамбов

Организация управления параметрами углеродных наноматериалов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ) в процессе их формирования, позволит предприятию синтезировать наноструктуры для разных областей применения. В настоящее время параметры УНТ на предприятиях, производящих наноматериалы, регулируют через состав катализатора, что затрудняет предприятию расширение номенклатуры выпускаемых УНТ, так как требует разработки или приобретения новых составов катализаторов.

На основе изучения научно-технической литературы и проведенных исследований [1] было предложено параметрами УНТ управлять на стадии получения катализатора методом Пекини путем реализации пред- и/или посттермической обработки раствора исходных компонентов физическим воздействием. Предлагаемый подход к управлению является новым, так как в процессе получения катализатора для синтеза УНТ обработку раствора его исходных компонентов физическим воздействием (ультразвуковое, магнитное, микроволновое и др.) не применяют.

Проведенные исследования доказали возможность управления параметрами УНТ с использованием предлагаемого подхода. На основе экспериментальных данных получены зависимости, устанавливающие связь между условиями реализации физического воздействия на раствор исходных компонентов катализатора и параметрами синтезируемых на нем УНТ. Для обобщения имеющейся информации и своевременного ее использования при реализации синтеза УНТ с необходимыми параметрами была создана информационная система поддержки принятия решений (СППР), позволяющая без проведения экспериментов определять условия получения катализатора, обеспечивающего синтез УНТ с заданными параметрами [2]. Использование в производстве УНТ разработанной СППР позволяет, не изменяя состав катализатора, расширить номенклатуру производимой нанопродукции.

Список используемых источников

1.Imran Al., AlGarni T.S., Burakova E., Tkachev A., Tugolukov E., Dyachkova T., Rukhov A., Gutnik I., Galunin E. A new approach to the economic synthesis of multi-walled carbon nanotubes using a Ni/MgO catalyst // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 261. 124234.

2.Буракова Е.А. Информационная поддержка принятия решений при производстве катализатора синтеза углеродных нанотрубок // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2021. – № 3 (55). – С. 9-15.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-01072).

Исследование влияния состава электролита на электрохимические свойства высоковольтовых материалов положительных электродов литий-ионных аккумуляторов

Евщик Е.Ю.[1], Колмаков В.Г.[1], Кислов Д.А.[1], Борисевич С.С.[1,2], Добровольский Ю.А.[1]

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. УфИХ УФИЦ РАН, Уфа

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из наиболее востребованных в настоящее время химических источников тока. Как и любое устройство широкого пользования, ЛИА имеет свои точки роста. Одна из них – увеличение рабочего напряжения ячейки, что приведёт в конечном итоге к росту мощностных характеристик аккумулятора. Добиться увеличения мощности можно за счёт использования высоковольтовых материалов положительных электродов, работоспособных при 5 В и выше. Однако препятствием для использования таких материалов является отсутствие электролитов, стабильных при указанных условиях. В настоящее время активно ведутся разработки высоковольтовых электролитов. Один из предлагаемых вариантов оптимизации состава электролита – изменение концентрации соли и частичная замена карбонатных растворителей на сульфолан.

В данной работе было проведено исследование влияния состава электролита на электрохимические свойства таких материалов положительного электрода, как $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) или $LiCoPO_4$ (LCP). Предварительно была проведена теоретическая и экспериментальная оценка стабильности электролитных растворов на основе тетрафторбората лития в смесях этиленкарбонат/диметилкарбонат и сульфолан/диметилкарбонат с разной концентрацией соли.

Положительные электроды на основе NMC и LCP были изготовлены методом струйной печати с использованием поливинилиденфторида в качестве связующего и ацетиленовой сажи в качестве проводящей добавки. Электрохимические исследования проводились в двухэлектродных ячейках типа coin относительно литиевого противоэлектрода. В качестве методов исследования были использованы гальваностатическое циклирование и циклическая вольтамперометрия. Электрохимическая стабильность раствора электролита в ячейках с материалом положительного электрода была исследована методом ступенчатой развёртки потенциала.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00846).

Влияние типа связующего на электрохимические свойства кремниевого отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора

Евщик Е.Ю., Колмаков В.Г., Попов А.В., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Кремний является одним из наиболее перспективных материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов из-за его высокой теоретической емкости, в 10 раз превышающей емкость используемого в настоящее время графита. Основным препятствием для использования Si в качестве основного компонента материала отрицательного электрода является увеличение объема в процессе введения лития, приводящее к деградации активного вещества. Для стабилизации циклирования кремнийсодержащих отрицательных электродов могут быть использованы различные подходы: например использование в качестве активного вещества core-shell структуры состава $Si@SiO_x$ и подбор полимерного связующего, препятствующего изменению материала в объёме.

В данной работе нанопорошок $Si@SiO_x$ был получен методом плазмохимического синтеза. Частицы нанопорошка имели сферическую форму и были покрыты оксидной плёнкой. Размер частиц составляет 30 нм. На основе полученного кремнийсодержащего нанопорошка были изготовлены электроды с различными типами водорастворимых связующих (полиакриловая кислота (ПАК), полиакрилонитрил (ПАН), альгинат натрия). Процессы внедрения-экстракции лития в кремнийсодержащий электрод осуществляли в двухэлектродных ячейках типа coin при циклировании относительно металлического лития. Данные циклирования представлены на рисунке 1.

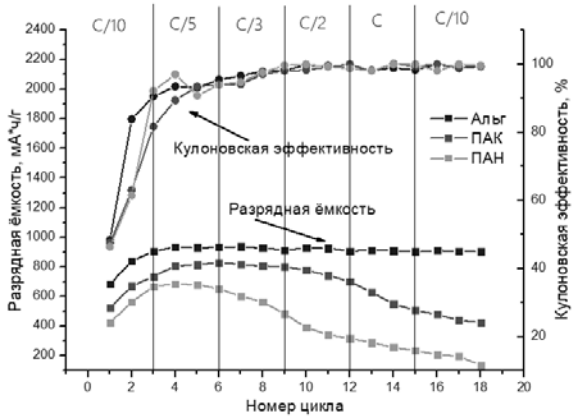


Рисунок 1. Зависимость разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла

Максимальные характеристики удельной ёмкости были достигнуты для образца на основе альгината натрия (900 мАч/ при скорости 1С).

Благодарности: Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5

Внутримолекулярная динамика 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина

Ересько А.Б.[1], Ракша Е.В.[1], Муратов А.В.[1], Войташ А.А.[1], Филимонов Д.А.[2], Федорова А.А.[2], Трубникова Н.Н.[2], Белоцерковская М.А.[2]

1. Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк
2. Институт неотложной и восстановительной хирургии им. В.К. Гусака, Донецк

Реализован синтез 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина (Рис. 1), который является подходящим инструментом для изучения физиологической функции TAAR1 рецептора, поскольку биологическая активность этого соединения сравнима с активностью эндогенных тиронаминов T(0)AM и T(1)AM [1]. Предложены экспериментальные условия для идентификации гидрохлорида 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина методом ЯМР ^{1}H спектроскопии.

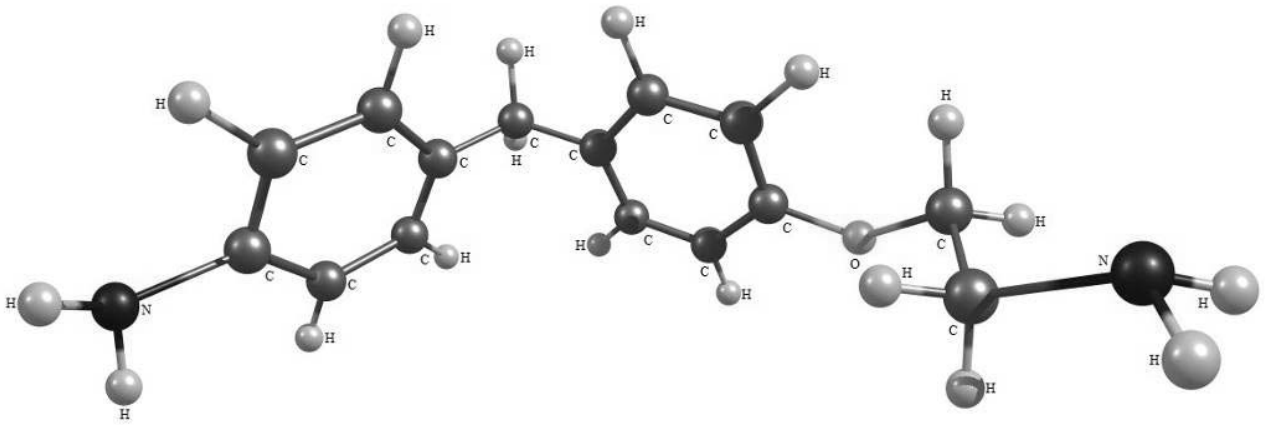


Рис. 1. 3D-модель 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина

В приближении методов PM6 и B3LYP/6-31G(d,p) выполнено квантово-химическое исследование внутримолекулярной динамики ключевых структурных фрагментов 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина, взаимное расположение которых определяет пространственную конфигурацию молекулы. Для наиболее стабильного конформера соединения в приближении B3LYP/6-31G(d,p) с учетом влияния растворителя выполнена оценка химических сдвигов ядер ^{1}H и ^{13}C молекулы методом GIAO. Для исследуемого 4-[4-(2-аминоэтокси)бензил]анилина обнаружены линейные корреляции между экспериментальными и рассчитанными с учетом влияния растворителя (ДМСО) значениями химических сдвигов ядер ^{1}H и ^{13}C.

Список литературы

1. G. Chiellini, G. Nesi, M. Digiacomo // J. Med. Chem. – 2015. – Vol. 58, Iss. 12. – P. 5096–5107.

Генерация синглетного кислорода фотовозбуждением УФ-А, В, С столкновительных комплексов изопрен-кислород C_5H_8-O_2 в газовой фазе

Ершов К.С.[1], Пыряева А.П.[1], Кочубей С.А.[2], Бакланов А.В.[1]
1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. ИФП СО РАН, Новосибирск

Участие молекулярного кислорода в фотохимических, фотобиологических, атмосферных процессах играет важную роль. Кислород слабо поглощает излучение во всем спектральном диапазоне (от ИК до УФ), где все электронные переходы запрещены. Но в то же время, комплексы молекулы X с кислородом усиливают УФ поглощение. Такое поглощение приводит к новой фотохимии кислорода.

В работах [1,2] был обнаружен и исследован процесс образования синглетного кислорода $^1O_2$ при УФ-возбуждении кислорода и газовых смесей кислорода с азотом и изопреном. В настоящей работе при повышенном давлении кислорода наблюдалось образование синглетного кислорода $^1O_2$, обусловленное фотовозбуждением столкновительных комплексов изопрена с кислородом C_5H_8-O_2 в газовой фазе в более широкой спектральной области 253,5-355 нм.

Люминесценция синглетного кислорода регистрировалась в ближней инфракрасной области с центром около 1,27 мкм. Установлено, что фотогенерация $^1O_2$ является однофотонным процессом. В УФ-С области (253-278 нм) измерялся квантовый выход $^1O_2$. Этот выход $^1O_2$ определяется главным образом фотовозбуждением молекул O_2 в состояние Герцберга III ($^3\Delta_u$) за счет усиленного поглощения столкновительными комплексами C_5H_8-O_2. Образовавшийся возбужденный триплет $O_2(^3\Delta_u)$ дает далее синглетный кислород за счет триплет-триплетной аннигиляции при столкновениях с невозбужденными молекулами O_2. В УФ-В (308 нм) области появление $^1O_2$ мы связываем с процессом двойного переворота спина (DSF) в комплексе C_5H_8-O_2. В области УФ-А (355 нм) кроме DSF происходит возбуждение изопрена в триплетное состояние, которое при столкновении с невозбужденным O_2, дает синглетный кислород $^1O_2$. Оценен вклад столкновительных комплексов C_5H_8-O_2 в генерацию синглетного кислорода и время жизни изопрена в тропосфере Земли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ в рамках проекта 20-52-12014.

1. Pyryaeva A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // Chem. Phys. Lett. 2014, V. 8-13, P. 610-611
2. Pyryaeva A.P., Ershov K.S., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // J. Phys. Chem. A 2020, V. 124, P. 8469-8477

Модельное описание электронной структуры графена с индуцированными обменным и спин-орбитальным взаимодействиями

Ерыженков А.В., Тарасов А.В., Рыбкина А.А., Рыбкин А.Г.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Известно, что в материалах с нетривиальной топологией зонной структуры возможна форма бездиссипативного транспорта, связанная с квантовым аномальным эффектом Холла. Графен был предложен ранее [1] в качестве материала, в котором можно было бы наблюдать указанный эффект, однако собственное спин-орбитальное взаимодействие в нём слишком мало (порядка 10 мкэВ) для наблюдения эффекта на практике. В связи с указанным обстоятельством основные попытки функционализации графена связаны с размещением его на подложках из плёнок тяжёлых металлов, обеспечивающих его квазисвободный характер.

В подобных системах на межфазных границах *графен—тяжёлый металл* имеет место взаимодействие типа Рашбы, модифицирующее электронную и спиновую структуры графена, приводя к возникновению спинового расщепления конуса Дирака, однако необходимого открытия запрещённой зоны при этом не происходит. С целью разрешения этой проблемы применяются более сложные подложки, содержащие не только слой тяжёлого металла, но и несколько слоёв магнитных металлов.

В [2] с помощью спин-разрешённой фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением была исследована система graphene/Au/Co, в которой наблюдалась запрещённая зона около 80 мэВ и асимметрия спиновых расщеплений конусов Дирака в различных долинах, составивших 40 мэВ в долине K’ и 80 мэВ в долине K. Проведённые в [2] расчёты по методу теории функционала плотности указывают, что подобные особенности электронной и спиновой структуры графена согласуются с наличием в графене ферримагнетизма.

В данной работе представлена модель сильной связи с Рашба-взаимодействием, включающая только p_z-орбитали графена с локальным кулоновским взаимодействием, учтённым по методу среднего поля. В рамках данной модели подрешёточный ферримагнетизм полностью согласуется с наблюдаемой спиновой структурой графена в системе graphene/Au/Co, что даёт возможность исследовать при помощи данной модели геометрию зон и соответствующие ей топологические инварианты.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант №075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

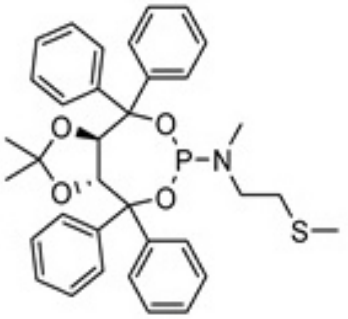
[1] C. L. Kane, E. J. Mele. // Phys. Rev. Lett. - 2005. - V. **95**, 146802.
[2] A. G. Rybkin et al. // *Sublattice ferrimagnetism in quasi-freestanding graphene.* [to be published]

Палладиевые каталитические системы на основе нового хирального *P,S*-бидентатного лиганда

Жеглов С.В., Новиков И.М., Трунина В.М.
ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань

Pd-катализируемое асимметрическое аллильное замещение стало классическим, мощным и полезным инструментом для формирования различных видов связей, и нашло широкое применение в энантиоселективном синтезе ценных энантиообогащенных соединений. Так продукты алкилирования диметилмалонатом в мягких условиях могут быть легко превращены в эфиры и амиды хиральных ненасыщенных карбоновых кислот.

Синтез нового *P,S*-бидентатного фосфорамидито-тиоэфирного лиганда был осуществлен конденсацией 1,2-аминосульфида с хлорфосфитом на основе TADDOL в среде толуола в присутствии Et_3N как акцептора выделяющегося HCl.



Палладиевые каталитические системы на его основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения (в качестве предкатализатора применяли $[Pd(allyl)Cl]_2$):

- в алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом, ди-трет-бутилмалонатом или дибензилмалонатом — достигнуто до 99% *ee;*
- в алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилкарбоната диметилмалонатом или ди-трет-бутилмалонатом — достигнуто до 98% *ee;*
- в аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином или фталимидом — достигнуто до 85% *ee.*

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

Структурные изменения пленок нанокомпозитов поли-*п*-ксилилен –сульфид кадмия с ростом концентрации наполнителя

Иванова О.П.[1], Кривандин А.В.[1], Пирязев А.А.[2], Криничная Е.П.[1], Завьялов С.А.[3]

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская обл.
3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Композиционные материалы с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах, являются предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и возможностями их практического использования в оптоэлектронике, сенсорной технике, фотокатализе и медицинской химии. Известно, что добавление неорганических наночастиц в матрицу ППК оказывает влияние на кинетику полимеризации и приводит к изменениям структуры как полимерной матрицы, так и наночастиц, и как следствие, - к изменениям физико-химических свойств нанокомпозитов.

В качестве полимерной матрицы, стабилизирующей наночастицы, использовался поли-*п*-ксилилен (ППК), а в качестве наполнителя - сульфид кадмия (CdS), который обладает высокой чувствительностью к воздействию света видимого диапазона. Исследуемые пленки ППК–CdS толщиной ~ 1.5 мкм получены методом вакуумной соконденсации мономера и наполнителя на охлаждаемые жидким азотом полированные кремниевые подложки. Для понимания причин, определяющих свойства нанокомпозитов ППК–CdS и их изменения, в настоящей работе методом рентгеновской дифракции в широких углах (длина волны CuKα =1,54 Å, синхротронное излучение 0.99 Å) проведены исследования структуры пленок с ростом концентрации наполнителя в интервале ~5-90 об.% CdS.

Результаты проведенных исследований показали, что с ростом концентрации наполнителя в пленках ППК-CdS изменяется структура матрицы: от аморфно-кристаллической структуры с преобладанием кристаллической β-формы ППК до ориентированной рентгеноаморфной структуры с последующим исчезновением ориентации, что может быть обусловлено существенным уменьшением размеров ОКР и (или) полной аморфизацией полимера. Обнаружены изменения структуры частиц CdS в пленках ППК-CdS с ростом концентрации наполнителя: от неориентированной рентгеноаморфной до дефектной кристаллической структуры (СПУ-структура), характерной для частиц CdS в наносостоянии, с преимущественной ориентацией (001) и размером ОКР ~ 9 нм.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304)

Влияние содержания наполнителя на ИК-спектры пленок поли-*п*-ксилилен –сульфид кадмия разной толщины

Иванова О.П.[1],, Пирязев А.А. [2], Криничная Е.П.[1],, Завьялов С.А.[3]

1. ИБХФ РАН, Москва
2. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская обл.
3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Интерес к тонкопленочным нанокомпозитам на основе полимерных матриц из поли-*п*-ксилилена (ППК) с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц, полученных методом вакуумной соконденсации мономера и наполнителя на подложках из кремния, определяется фундаментальными научными проблемами и возможностями их практического применения в химических источниках тока, солнечных батареях, сенсорах и катализаторах.

В исследуемых пленках для стабилизации наночастиц сульфида кадмия CdS, обладающих высокой чувствительностью к воздействию света видимого диапазона, использовалась полимерная матрица ППК. Для определения химического состава пленок ППК–CdS толщиной ~ 0.5 и ~ 1,5 мкм проведены исследования ИК-спектров в зависимости от концентрации (С~0–100 об.%) наполнителя CdS при комнатной температуре. Измерения ИК–спектров проведены в диапазоне 500–4000 $см^{-1}$. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекулярная структура пленки ППК сохраняется: на всех спектрах присутствуют полосы, характерные для *п*-замещенного ароматического кольца и насыщенных CH_2 – групп. Кроме того, в ИК-спектрах нанокомпозитов с увеличением содержания наполнителя CdS обнаружены: низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний С–Н связей ароматического кольца по сравнению с пленкой чистого ППК, изменения интенсивностей характеристических полос матрицы ППК. В ИК-спектрах пленок ППК-CdS толщиной ~ 0.5 мкм наблюдалось появление дополнительных широких полос в областях 900–1250, 1300–1500, 1530–1620, 1615–1700 и 3100–3600 $см^{-1}$. Дополнительные полосы обусловлены появлением в пленках ППК–CdS толщиной ~ 0.5 мкм сульфо- , гидроксильных и карбоксилатных групп, которые указывают на образование сложных соединений с участием этих групп и изменения структуры замещенного бензольного кольца. В ИК-спектрах пленок ППК-CdS толщиной ~ 1.5 мкм дополнительные полосы, обусловленные образованием сложных соединений с участием сульфо- , гидроксильных и карбоксилатных групп, не были обнаружены. Наблюдалось появление очень слабых полос, связанных с изменениями структуры замещенного бензольного кольца.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304

Высокопористые материалы на основе сополимеров полилактида и поликапролактона для малоинвазивной хирургии

Загоскин Ю.Д.[1], Захаревич А.А.[1,2], Фомина Ю.С.[1,3], Чвалун С.Н.[1,4], Григорьев Т.Е.[1,2]

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва
3. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
4. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

В настоящее время, несмотря на небольшое снижение заболеваемости туберкулезом легких, все чаще проявляются клинические картины, требующие хирургического вмешательства. В ряде случаев, после проведения резекции очаговых структур легких, необходимо использование давящего имплантата. На сегодняшний день широко используются силиконовые имплантаты, ключевыми недостатками которых являются высокая масса (плотность материала) и нерезорбируемость. Разработка высокопористых, резорбируемых материалов для данного применения является актуальной научно-практической задачей.

В результате исследования разработаны высокопористые биоразлагаемые материалы с эффектом памяти формы на основе сополимеров лактида и капролактона. Такие изделия способны быть значительно деформированы и сохранять свою временную форму при комнатной температуре неограниченное количество времени. При этом правильно подобранный состав сополимера позволяет материалам переходить из временной формы в постоянную при нагревании до физиологических температур (37-38 °C). Такой подход позволяет вводить объемные имплантаты через малоинвазивный доступ, что представляется перспективным в заместительной хирургии.

В работе описан синтез сополимеров, разработана методика получения губчатых материалов и продемонстрирована возможность перехода формы изделия.

Синтезирован сополимер полилактид-со-капролактон состава 70/30 с молекулярной массой 230 кДа. Из синтезированных сополимеров получены губчатые материалы при помощи лиофильной сушки. Полученные губчатые материалы оказались способны обратимо восстанавливать форму при не менее 40% деформации.

Изучение термического разложения бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

Захаров В. В., Зюзин И. Н., Чуканов Н. В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40–375 ºС/мин, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos изучено термическое разложение энергоемкого соединения (I) при скоростях нагрева от 1.0 до 10ºС/мин, массе навесок 1.4 мг и продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин. На рис. 1 представлены ДСК и ТГ кривые при термическом разложении I при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости ионных токов продуктов разложения от температуры, наблюдаемые при нагреве I со скоростью 5.0ºС /мин. Теплоты плавления и разложения I найдены равными 28.5 ± 2.3 кДж/моль и 375.5 ± 42.3 кДж/моль.

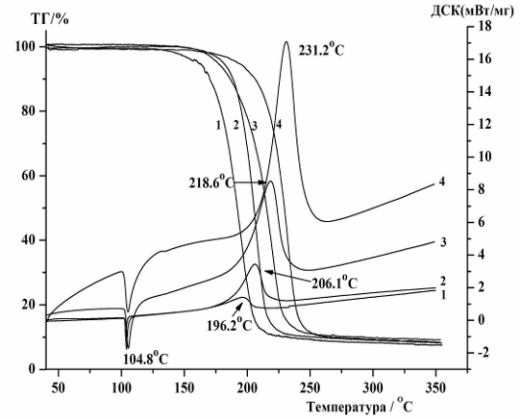


Рис. 1 ДСК и ТГ кривые термического разложения **I** при скоростях нагрева образца (ºС/мин): 1 (**1**), 2 (**2**), 5 (**3**), и 10 (**4**).

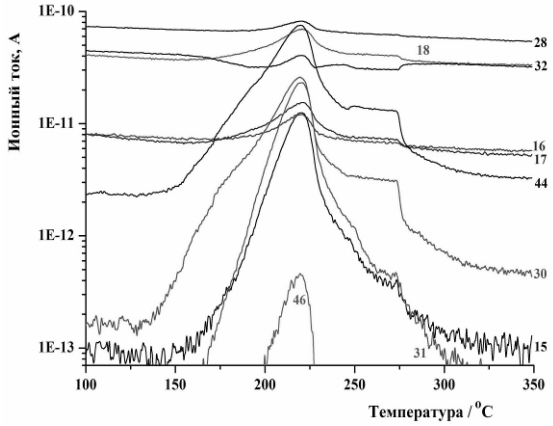


Рис. 2. Зависимости ионных токов газообразных продуктов термолиза **I** с *m/e* = 15, 16, 17, 18, 28, 30, 31, 32, 44, 46 от температуры

Синхронный масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения I показал, что основными газообразными продуктами являются N_2O, CH_3OH, H_2O, NO_2, NO и N_2. Предложен вероятный механизм термического разложения I.

Для определения кинетических параметров термического разложения I было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения I равны, соответственно, 29.3 ± 2.1 кДж/моль и $10^{(7.8 \pm 2.1)}$ $с^{-1}$ (r = 0.9988).

[1]. *Kissinger H.E., Anal. Chem*. 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 – 1706.

Работа выполнена по теме Государственного задания ИПХФ РАН, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.

Классификация массивов спектров комбинационного рассеяния света тромбоцитов статистическими методами

Зюбин А.Ю., Бычкова Я.А., Самусев И.Г.
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», Калининград

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются основной причиной смерти во всем мире и в Российской Федерации. По оценкам, в 2016 году от ССЗ умерло 17,9 миллиона человек, что составило 31% всех случаев смерти в мире. 85% этих смертей произошло в результате сердечного приступа и инсульта. ССЗ ведущая причина смертности, наиболее частая причина госпитализаций и потерь трудоспособности населения Российской Федерации. При этом около 40 % людей в России умирают в активном трудоспособном возрасте (25—64 года).

В рамках данной работы описаны результаты применения статистических подходов к обработке массивов спектральных данных разных групп пациентов: здоровых, с патологиями ССЗ, здоровых на терапии, пациентов с патологиями ССЗ на терапии. Показана применимость алгоритма NIPALS, основанного на методе главных компонент для дифференциации спектров.

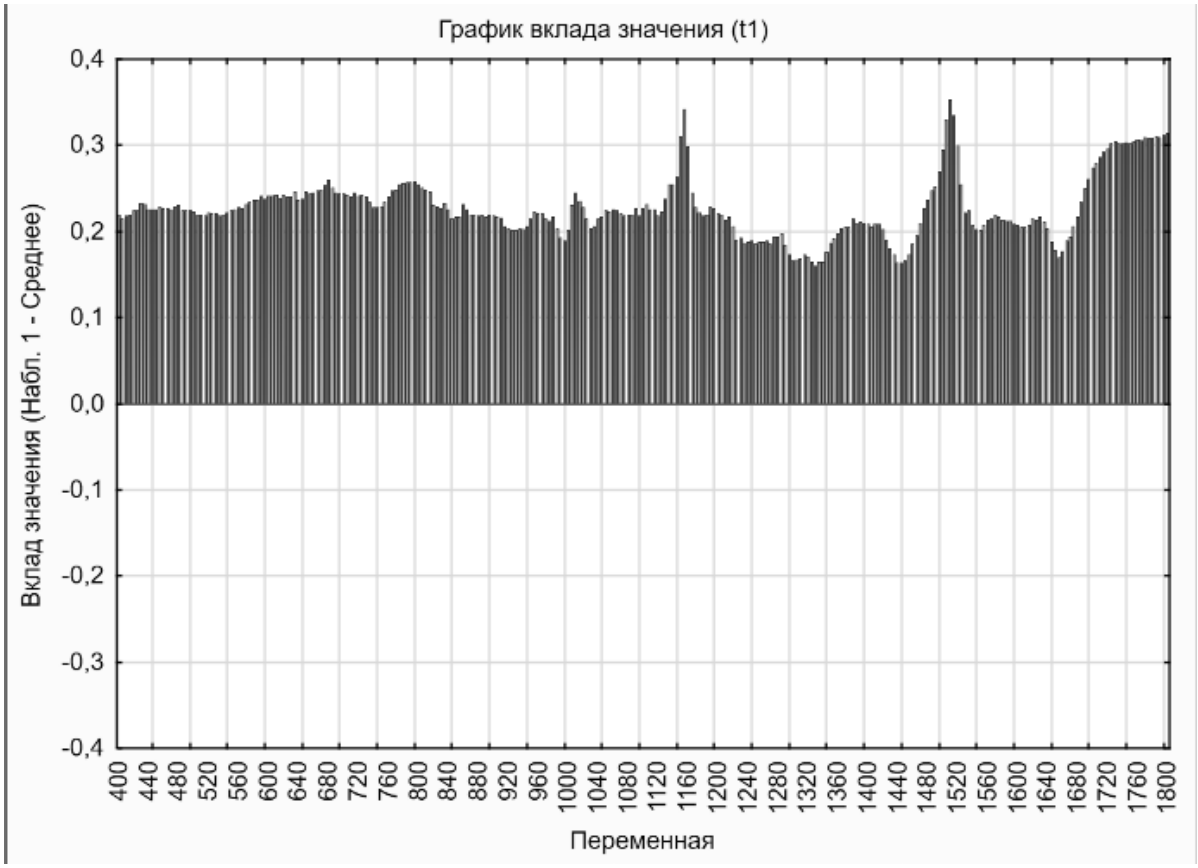


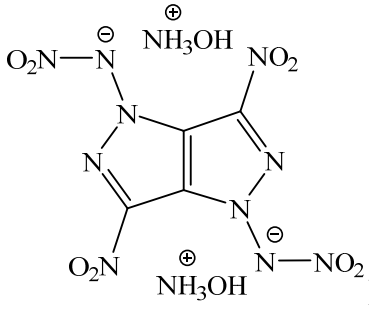
Рисунок 1.График вариативности спектральной полосы для группы здоровых пациентов без терапии.

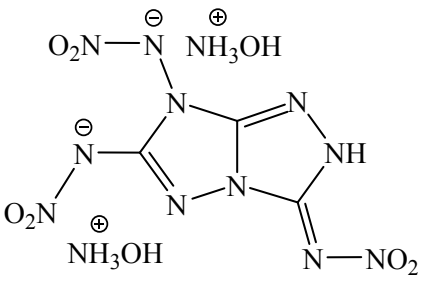
Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамках Соглашения №075-02-2022-872.

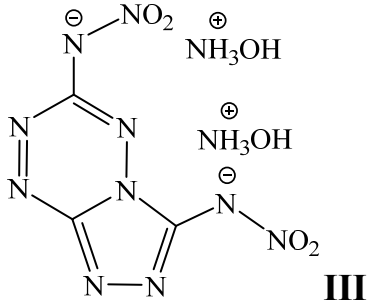
Энергетические возможности гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых конденсированных гетероциклов в качестве компонентов смесевых топлив (СТ)

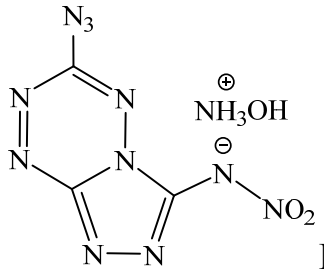
Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

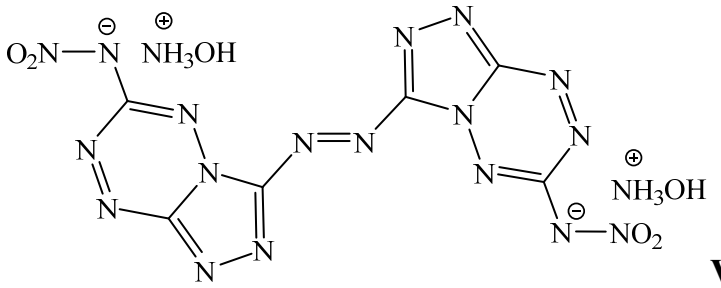
В качестве потенциальных компонентов модельных СТ были рассмотрены известные соединения: дигидроксиламмониевая соль 1,4-бис(нитроамино)-3,6-динитропиразоло[4,3-*c*]пиразола (**I**); дигидроксиламмониевая соль 6,7-бис(нитроамино)-(*E*)-3-нитроимино-2,7-дигидро-3H-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4]триазола (**II**); дигидроксиламмониевая соль 3,6-бис(нитроамино)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина (**III**); гидроксиламмониевая соль 6-азидо-3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина (**IV**); дигидроксиламмониевая соль (*E*)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена (**V**).


I


II


III


IV


V

Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлив от свойств изучаемого соединения как основного наполнителя, доли алюминия или дополнительного окислителя в составе при объемной доле активного связующего 18%.

В оптимизированных составах по эффективному импульсу для третьей ступени лучше всех оказалось соединение V, $I_{ef}(3)$ = 279.7 с. Однако с более реалистичным значением энтальпии образования (3860 кДж/ кг, наша оценка) соединение V имеет более скромные показатели ($I_{ef}(3)$ = 266.8 с) и уступает соединениям I (267.8 с) и IV (267.1 с).

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9.

Оценка эффективности генерации синглетного кислорода при световом возбуждении раствора метиленового синего

Небогин С.А., Иванов Н.А., Челышков С.Н., Аввакумов Р.А.
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

В последнее время интенсивно исследуются методы и средства для противовирусной терапии, в том числе для лечения при инфицировании короновирусом SARS-CoV-2. Как было показано в ряде работ, одним из эффективных методов противовирусной терапии является метод фотодинамической терапии (ФДТ) с использованием в качестве фотосенсибилизатора красителя метиленового синего (МС) [1, 2]. Ранее было показано [1], что при использовании ФДТ основным антивирусным агентом выступает синглетный кислород (СК), образующийся путем передачи возбуждения от фотосенсибилизатора.

В работе проведена оценка эффективности генерации СК в водном растворе МС с использованием метода химической ловушки.

Концентрация МС составляла 28 мкМоль/л. Для определения концентрации генерируемого СК в качестве химической «ловушки» использовался раствор L-триптофана с начальной концентрацией 30 мкМоль/л. Триптофан активно вступает в реакцию с СК, образуя эндоперекись, что ведет к снижению оптической плотности раствора в полосах поглощения триптофана. Облучение проводилось светодиодными (LED) источниками красного излучения с максимумом свечения на длине волны 659 нм и полушириной 32 нм. Плотность излучения составляла 50 мВт/см^2. Облучение производилось в течение 30 минут. Учитывались пути расходования синглетного кислорода как на окисление L-триптофана, так и на окисление СК. Оценка относительной концентрации СК и L-триптофана проводилась по оптической плотности в полосах поглощения.

Было установлено, что в процессе получасового облучения раствора МС с начальной концентрацией 28 мкМоль/л происходит генерация синглетного кислорода со средней скоростью 1,8 нг/с.

Обнаружение СК в процессе низкоэнергетического LED воздействия в полосах поглощения красителя МС и определение скорости его генерации подтверждает возможность применения метода ФДТ в качестве метода противовирусной терапии с МС в качестве фотосенсибилизатора.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Научно-образовательного центра «Байкал» (FZZS-2021-0007).

1. Adelaide Almeida, M. Amparo F. Faustino and Maria G. P. M. S. Neves. Antibiotics. 2020. 9, 320; http://dx.doi.org/10.3390/antibiotics9060320.
2. Henry M., Summa M., Patrick L., Schwartz L. Substantia, 2020, 4(1) Suppl 1: 888. doi:10.13128/Substantia-888.

Новые протонпроводящие материалы на основе трековой полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной винильной фосфорсодержащей ионной жидкостью

Суханов А.С.[1], Титова Ю.Ю.[2], Чеснокова А.Н.[1], Иванов Н.А.[1], Анищенко Е.К.[1]

1. ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск
2. ИРИХ СО РАН им. А.Е. Фаворского, г. Иркутск

Разработаны подходы к приданию протонпроводящих свойств промышленной диэлектрической трековой пленке из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) посредством ее пропитки новой винильной фосфорсодержащей ионной жидкостью с подвижным протоном, с последующей полимеризацией этой жидкости в треках ПЭТФ мембраны. В основу метода получения ионной жидкости положен развиваемый в ИрИХ СО РАН подход к направленному синтезу фосфорорганических соединений непосредственно из элементного фосфора (реакция Трофимова-Гусаровой). При УФ полимеризации ионной жидкости в треках ПЭТФ мембраны образуется новая протонпроводящая интерполимерная композитная пленка [1-3].

Для полученных протонопроводящих мембран изучены строение и морфология, получены основные транспортные, механические и спектральные (ЯМР и ИК) характеристики, необходимые для эксплуатации новых протонопроводящих мембран. Установлено, что новые протонопроводящие материалы обладают высокой протонной проводимостью, которая составляет порядка $2{,}65 \cdot 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ при 353 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках научно-образовательного центра «Байкал» (грант № FZZS-2021-0007).

Литература

1. Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Куимов В.А., Литвинцев Ю.И., Гоголева Н.М., Сухов Б.Г., Гусарова Н.К., Чеснокова А.Н., Максименко С.Д., Иванов Н.А., Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 10. С. 50-55.
2. Sukhov B.G., Gogoleva N.M., Chesnokova A.N., Maksimenko S.D., Ivanov N.A., Paperny V.L., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Litvintsev Y.I., Kon'Kova T.V., XVI Intern. Conf. on Luminescence and Laser Physics Devoted to the 100th Anniversary of Irkutsk State University. 2019. С. 040003.
3. Литвинцев Ю.И., Белогорлова Н.А., Малышева С.Ф., Современные проблемы химической науки и фармации: сборник материалов VI всероссийской конференции с международным участием. Чебоксары. 2017. С. 66.

Структурно-динамические свойства асфальто-смолистых агрегатов по данным ^{1}H ЯМР релаксометрии и спектроскопии

Иванов Д.С., Скирда В.Д.,
КФУ, Казань

Характерной особенностью природных битумов и тяжелых нефтей является высокое содержание асфальтено-смолистых веществ (АСВ) [1]. Исследованию строения асфальтенов и их способности к агрегации посвящена обширная литература [2]. В большинстве случаев асфальтены, предварительно выделенные из нефти, исследуют в низкомолекулярных растворителях. В то же время отмечается, что размер частиц асфальтенов, выделяющихся из нефти путем осаждения, например, в гептане, может не соответствовать исходному размеру в сырой нефти. Можно считать однозначно установленным [3], что диспергирование асфальтенов в нефти происходит только за счет взаимодействия со смолой как одним из основных компонентов углеводородного сырья. Асфальтены не взаимодействуют с остальными компонентами нефти и выпадают в осадок при смешении. В то же время практически нет работ, в которых бы изучались вопросы, связанные с изучением свойств асфальтенов непосредственно при взаимодействии с молекулами смол.

В данной работе проведены исследования модельных систем «смола-асфальтен» с асфальтенами разного размера. В качестве основного метода исследования был выбран метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который наилучшим образом зарекомендовал себя при исследовании сложных молекулярных систем, что, безусловно, относится к нефти.

В результате исследований установлено, что относительная доля молекул смолы, непосредственно взаимодействующих с асфальтенами, зависит от размера частиц асфальтенов и в лучшей степени коррелирует не с характеристикой поверхности частицы асфальтена, а с её объемом. По результатам исследования сформулирована гипотеза о частичном растворении молекул асфальтена в смоле на этапе приготовления модельных систем смола-асфальтен, что обосновывается обнаруженной зависимостью в сигнале ЯМР доли твердотельной компоненты от размера частиц асфальтенов и расчётами.

[1] Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Красногорская Н.Н. Фундаментальные аспекты химии нетфи, Наука, Новосибирск (1995)
[2] Headen T.F., Boek E.S., Jackson G., Totton T.S., Müller E.A. Energy & Fuels 31, 1108 (2017)
[3] Speight J.G., Moschopedis S.E. Am. Chem. Soc. 24, 1 (1979)

Термодинамический метод расчета растворимости продуктов коррозии в теплоносителе для АЭС типа ВВЭР

Иванова А.Н., Слободов А.С.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Несмотря на большой опыт создания и эксплуатации атомных станций, ряд технических и химико-технологических вопросов ждет своего решения. Эти вопросы связаны с необходимостью детального знания протекающих внутри контуров и других систем АЭС физико-химических процессов. Одним из основных факторов, которые обеспечивают надежность и безопасность работы атомных станций, является физико-химическое поведение конструкционных материалов в различных условиях работы при воздействии различных рабочих сред. В качестве теплоносителя на станциях АЭС с ВВЭР используется вода с корректирующими добавками – борно-калиевый водно-химический режим (ВХР). Поэтому состояние поверхности теплоэнергетического оборудования определяется в основном процессами, протекающими в системе металл-водная среда при различных условиях.

В настоящее время развитие технологии подготовки теплоносителя позволило полностью избавиться от различных загрязнений контуров атомных станций, кроме загрязнений, появляющихся в результате коррозии конструкционных материалов. В работе предложена физико-химическая модель, которая позволяет рассчитывать в теплоносителе растворимость продуктов коррозии и получать детальный физико-химический состав теплоносителя с учетом наличия ПК в в диапазоне температур от 298 до 623 К.

Отличительной особенностью водных теплоносителей является то, что различные участки тракта характеризуются существенными отличиями как по составу вод, так и по температуре, что ведет к усилению процессов коррозии оборудования, диффузионному переносу растворенных частиц и др., что заметно осложняет их исследование. При этом ввиду незначительности концентраций корректирующих добавок в водной фазе практически всегда реализуется состояние истинного локального химического равновесия. В условиях функционирования энергетических установок нередко устанавливается и межфазное равновесие - между водным раствором (теплоносителем) и поверхностным слоем трубных систем (изготовленных из сплавов на основе железа, никеля и др.) тракта теплоносителя. Таким образом, в этих сложных системах использование термодинамического метода исследования, основанного на минимизации энергии Гиббса, является корректным и достаточно эффективным. Для учета неидеальности водно-электролитных систем учитываются принципы теории Дебая-Хюккеля.

В работе осуществлено моделирование для систем {Fe, Ni, Cr, Zr} - H_2O-H_3BO_3 – KOH - NH_3 - H_2 при 298-623 К. По результатам моделирования выявлено, что для водной системы в восстановительной среде основными ПК в регламентируемых условиях являются магнетит Fe_3O_4, оксид никеля NiO,

оксид циркония ZrO_2. Основные химические формы - это Fe^{2+} , $Fe(OH)_3$, $Ni^{2+,}$ $NiOH^+$, $Zr(OH)_4$, $Cr(OH)_3$. Содержание данных форм меняется с учетом роста температуры, концентрации борной кислоты, также зависит от pH раствора. Получены данные о влиянии каждого из параметров состояния водной системы на растворимость ПК. Эти результаты подтверждаются независимыми экспериментальными и эксплуатационными данными по поведению ПК в водных средах. Получено, что величина концентрации борной кислоты, определяющая падение восстановительного потенциала системы, способствует смене щелочной реакции раствора на кислую. Очень существенно (особенно при низких температурах) на растворимость влияют окислительно-восстановительные характеристики. Получено, что кривые растворимости проходят через минимум, который с ростом температуры смещается из слабоокислительной в слабовосстановительную зону и поднимается.

Сравнительное исследование сиалонов, полученных из разных прекурсоров методом ИК спектроскопии

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

β–SiAlON представляет собой твердый раствор на основе β–Si_3N_4 (пр. гр.$P6_3/m$) состава $Si_{3-x}Al_xO_xN_{4-x}$, в котором Si и N замещены эквивалентным количеством Al и O. Наряду с β-SiAlON в четверной системе Si_3N_4–SiO_2–AlN–Al_2O_3 [1] образуются и другие фазы сиалонов различного состава и кристаллического строения.Главным структурным элементом ковалентных нитридов, к которым относятся AlN, α– и β–Si_3N_4, используемых для синтеза сиалонов, а также оксидов (SiO_2, Al_2O_3 и смешанных оксидов кремния и алюминия) и самих сиалонов является тетраэдр $Si(Al)N(O)_4$.Однако колебания тетраэдров происходят в локальном поле кристалла, собранных в полиэдры, структура которых может отличаться по симметрии и относится к разным пространственным группам, для которых правила отбора колебаний для тетраэдра нарушаются. Взаимодействие тетраэдров вызывает понижение позиционной симметрии с *Td* до C_6 и *C3v* и способствует снятию вырождения и запрета для запрещенных колебаний и проявлению дополнительных полос на ИК-спектрах и за счет изоморфного замещения и разной последовательности сборки трехмерного каркаса структуры.

Целью данной работы явилось сравнительное исследование реакционного взаимодействия в атмосфере азота различных исходных композиций для синтеза β–сиалона расчетного состава $Si_3Al_3O_3N_5$на основе разных ковалентных нитридов (AlN и α-Si_3N_4), структурными элементами которых являются тетраэдры AlN_4 и SiN_4, и высокодисперсных аморфных оксидов, полученных золь-гель методом из алкоксидов кремния и алюминия[2,3] с помощью ИК колебательных спектров и определение характеристичных по частоте колебанийсиалонов, полученных из разных исходных смесей.По данным ИК-спектроскопии установлено, что линии ~1080-1040 и 580 $см^{-1}$ указывают на то, что кристаллические решетки полученных сиалонов из разных композиций изоструктурныβ–Si_3N_4, подтверждая тем самым образование β–сиалона заданного состава $Si_3Al_3O_3N_5$.

1. *Jack K.H., Wilson W.I. //* Nature Phys. Sci. 1972. V. 238. P. 28. https://doi.org/10.1038/physci238028a0
2. *Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др.* //Журнал неорганической химии. 2020. Т.65. №12. С. 1614.DOI:10.31857/S0044457X20120053
3. *Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А. и др.* //Журнал неорганической химии. 2021, Т. 66, № 8, С. 1077–1085 DOI: 10.31857/S0044457X21080092

Эволюция фазовых превращений алюмосиликатных ксерогелейв атмосфере азотапо данным рентгенофазового анализаи ИК спектроскопии

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

В системе Si-Al-O-N изучены особенности синтеза сиалонов, полученных спеканием при 1600-1750°С в атмосфере азота реакционных смесей на основе высокодисперсных оксидов, полученных из алкоксидов кремния и алюминия и смешанных алюмосиликатных ксерогелей.

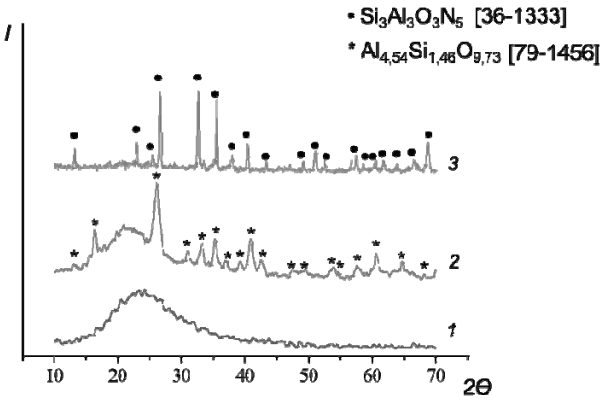


Рис. Изменение фазового состава порошков смешанных ксерогелей $3SiO_2{\cdot}1.5Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ после обжига в атмосфере азота, при 600°С (линия 1) при 1100°С (линия 2), при 1650°С (линия 3)

Установлено [1], что последовательность химических превращений для смешанных ксерогелей$3SiO_2{\cdot}1.5Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ на основе алкоксидов кремния и алюминия обусловлена не только реакциями разложения гидратированных оксидов, но и восстановительных процессов в гидратированных гелях, за счет пиролитического разложения спиртов в атмосфере азота с выделением, водорода, окиси углерода и метана, образование которых доказано газовой хроматографией.Показано, что взаимодействие между смешанным ксерогелем и молекулярным азотом относятся к реакциям восстановления–азотирования.

ИК-спектр полученного из смешанного ксерогеля $3SiO_2{\cdot}1.5Al_2O_3{\cdot}nH_2O$ сиалона содержит широкие характеристические линии, сопоставимые с областями проявления основных линий как β–Si_3N_4, так и AlN.В области 1600-1400, 1400-1100 и 950-600 $см^{-1}$ проявляются линии соответствующие валентным колебания Al–N и валентным колебаниям полиэдров на основе тетраэдров AlN_4, ширина полос объясняется замещением азота на кислород. Широкие полосы в области 900 - 600 $см^{-1}$ свойственны и AlN и β–Si_3N_4 и, очевидно, показывают наличие связей Si–N и Si–O, Al–N и Al–O. Широкая область в сиалоне при 1100-850 $см^{-1}$ сопоставима с валентными колебаниями $\nu^3(SiN_4)$ и $\nu_3(OSiN_3)$ тетраэдров характерных для β–Si_3N_4. Линии ~1080-1040 и 580 $см^{-1}$ указывают на то, что кристаллические решеткиполученногосиалонаизоструктурныβ–Si_3N_4, подтверждая тем самым образование β–сиалона заданного состава $Si_3Al_3O_3N_5$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а

1. *Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А. и др.* //Журнал неорганической химии. 2021, Т. 66, № 8, С. 1077–1085 https://doi.org/ 10.31857/S0044457X21080092

Особенности использования оптоэлектронных методов для дистанционного исследования процессов горения и взрыва

Виноградов А.Н. [1], Егоров В.В.[2], Калинин А.П. [3], Родионов И.Д.[4], Родионов А.И.[4], Родионова И.П.[4], Рубцов Н.М.[5], Трошин К.Я.[4]

1. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
2. ИКИ РАН, г. Москва
3. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
4. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва
5. ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, г. Москва

Дистанционные методы изучения различных процессов на основе использования оптоэлектронных устройств широко используются в научных исследованиях. Под оптоэлектронными приборами понимаются устройства, преобразующее оптический сигнал в электрический, который в дальнейшем обрабатывается электронными устройствами. Оптоэлектронными приборами, в частности, являются цифровые фотокамеры, цифровые видеокамеры, гиперспектрометры, УФ сенсоры и т.п. Как правило, регистрируемый спектр излучения ограничен для отдельных приборов. Поэтому для так называемого мультиспектрального анализа используется два или более сенсоров – мультисенсорная съемка. В настоящей работе рассматривается одновременное использование гиперспектрального сенсора (ГСС) и высокоскоростной цифровой цветной киносъемки для дистанционного исследования процессов горения и взрыва.

ГСС позволяют исследовать спектр излучения, возникающий при горении или взрыве в достаточно большом интервале длин волн (от 300 до 2500 нм при использовании гиперспектрометров, разработанных АО «НТЦ «Реагент»). Практической реализации указанных выше исследований способствовала разработка линейки гиперспектральных сенсоров для диапазонов 300 – 2500 нм. ГСС обладают уникальными свойствами получат 4D информацию (пространственная координата, спектральная координата, интенсивность спектральной линии и время).

Использование высокоскоростной цветной цифровой киносъемки позволяет измерять параметры потоков среды, скорость и структуру фронтов горения, и в конечном счёте представить результаты визуализации в удобной для понимания и моделирования форме. Совместное использование ГСС и скоростной цветной цифровой киносъемки позволило одновременно изучать как динамику происходящих процессов, так и анализировать химические реакции.

В работе будут представлены примеры изучения процессов горения и взрыва.

Определение коэффициента экстинкции атмосферы по данным гиперспектрального сенсора УФ-А диапазона

Виноградов А.Н.[1], Егоров В.В.[2], Калинин А.П.[3], Родионов И.Д.[4], Родионов А.И.[4], Родионова И.П.[4]

1. АО «НТЦ «Реагент», г. Москва
2. ИКИ РАН, г.Москва
3. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
4. ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Оперативное определение ослабления световых волн в атмосфере Земли – важная научно-техническая задача, решение которой имеет большое научное и практическое значение. Выявление зависимости коэффициента экстинкции атмосферы от длины волны при гиперспектральном зондировании в УФ-А диапазоне позволяет с помощью известных алгоритмов исследовать процессы молекулярного и аэрозольного рассеяния и поглощения. Результатом такого исследования служит информация о загрязнении атмосферы выбросами промышленных предприятий, автотранспорта и других источников, о концентрации озона и о ряде других экологических процессов.

Практической реализации указанных исследований во многом способствовала разработка АО «НТЦ «Реагент» монофотонного гиперспектрального сенсора УФ-А диапазона (300-400 нм), имеющего 100 спектральных каналов со спектральным разрешением 0,3 нм.

Для определения коэффициента экстинкции атмосферы с помощью указанного сенсора был разработан метод измерения, основанный на оценке отрицательного контраста изображения объекта на фоне излучения небосвода. В качестве такого объекта могут быть выбраны: телевизионные башни, высотные здания, трубы предприятий и летательные аппараты. Эти объекты служат своего рода экраном, заслоняющим излучение небосвода. Измеряя спектральные плотности энергетической яркости (СПЭЯ) объекта и излучения небосвода, по значениям которых вычисляется отрицательный контраст K_R^H, и располагая данными о дальности объекта R и его спектрального альбедо ρ_λ, можно определить величину коэффициента экстинкции $\alpha_э$ по формуле:

$$\alpha_э = \frac{\ln\left|k\rho_\lambda - 1\right| - \ln\left|K_R^H\right|}{R}.$$

Здесь коэффициент k полагается равным 1 при пасмурной погоде и равным 5 при ясной солнечной погоде.

Параметры сильной водородной связи в кристаллах $(ДМСО)_2H^+ClO_4^-$

Карелин А.И., Сангинов Е.А, Шилов Г.В.,
ИПХФ РАН, Москва

Впервые синтезирована и исследована физическими методами анализа соль $(ДМСО)_2H^+ClO_4^-$ (I), где ДМСО = $(CH_3)_2SO$. По данным РСА, I кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке с пространственной группой симметрии $P2_1$, Z = 16. Ионы находятся в общей позиции. Анион ClO_4^- ориентационно разупорядочен. Протон в кристаллической структуре I соединяется с двумя кристаллографически неэквивалентными молекулами ДМСО сильной водородной связью (СВС). Длина СВС O…O равна 2,40 ± 0,01Å. Симметрия СВС ожидается низкой из-за кристаллографической неэквивалентности пары связанных протоном молекул. Проблема заключается в том, что метод РСА не позволяет вычислить позицию H^+. Образование СВС подтверждается двумя аналитически наиболее значимыми полосами в спектрах ИК НПВО образцов соли I: ν_{as}(OHO) при 1219 $см^{-1}$ и ν(SO) при 706 $см^{-1}$. Полоса ν_{as}(OHO) имеет очень широкий контур. Частота ν(SO) имеет необычно низкое для двойной связи значение. Данные РСА показывают, что связь SO становится длиннее в среднем на 0,08Å под влиянием СВС. Асимметричный умеренно широкий контур полосы ν(SO) состоит из двух или трех тесно перекрывающихся полос. Узкая линия $\nu_{as}(CH_3)$ в спектрах КР некоторых образцов I слабо расщепляется, но ее расщепление не превышает 15 $см^{-1}$. Можно заключить, что величина смещения H^+ из центра СВС в действительности очень мала, иначе расщепление не только для $\nu_{as}(CH_3)$, но и для ряда других линий метильных групп, было бы достаточно большим. Возможна альтернативная трактовка слабого расщепления - существующие небольшие структурные различия молекул нивелируются благодаря делокализации H^+ между минимумами функции потенциальной энергии по схеме $O\text{-}H^+\ldots O \leftrightarrow O\ldots H^+\text{-}O$.

Работа выполнена по теме Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Электронная структура вакансий кислорода в оксиде гафния, легированном Al, Y и La

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

Легирование плёнок оксида гафния металлами третьей группы, такими как Al, Y, La и др., является одним из экспериментально подтверждённых способов улучшения диэлектрических характеристик этих плёнок. В частности, легирование приводит к уменьшению напряжения первого переключения МДМ структуры из исходного состояния в низкоомное (так называемой формовки) элементов резистивной памяти (RRAM). Ключевую роль в процессах формовки и резистивного переключения играют вакансии кислорода. Для понимания механизма влияния легирующей примеси на свойства вакансии кислорода в HfO_2 необходимо изучение его электронной структуры. Задача включает в себя поиск оптимальной с энергетической точки зрения структуры легированного HfO_2.

В работе изучается электронная структура вакансий кислорода в легированном Al, Y и La оксиде гафния с помощью первопринципного моделирования в рамках теории функционала плотности. Расчёты проводятся в пакете Quantum ESPRESSO в 3D периодической модели с гибридным функционалом B3LYP. Используется 96-атомная суперячейка моноклинной фазы HfO_2, как наиболее стабильная в нормальных условиях и близкая по свойствам к аморфному оксиду. Оптимальная структура легированного HfO_2 находится перебором всех возможных положений пары атомов примеси, замещающих Hf, при фиксированном положении вакансии O, необходимой для зарядовой компенсации.

Установлено, что в оптимальной структуре HfO_2:Al атомы Al замещают пару близкорасположенных атомов Hf, а вакансия O находится между ними. В структурах HfO_2:La и HfO_2:Y атомы примеси удалены друг от друга на 5.7 Å, а вакансия находится вблизи одного из них. Легирование любым металлом приводит к формированию пустых уровней, практически совпадающих с положением дна зоны проводимости. В результате зарядовой компенсации атомов примеси вакансия O приобретает заряд +2. Данный дефект является ловушкой для электрона с энергией локализации около 2 эВ, в то время как для вакансии O в нелегированном HfO_2 энергия локализации около 1 эВ. Ввиду большой глубины потенциальной ямы для электрона, данная вакансия O «выключается» из процесса проводимости HfO_2. Добавление в HfO_2:La, HfO_2:Y и HfO_2:Al дополнительной нейтральной вакансии O также даёт заполненный уровень, как вакансия в нелегированном оксиде. Энергия формирования (E_{form}) такой вакансии примерно на 0.5 эВ меньше, чем E_{form} вакансии в нелегированном оксиде.

Работа поддержана РНФ (грант № 22-22-00634).

Новые нанокомпозиционные материалы типа «соль в пористой матрице» на основе мезоструктурированных полимерных матриц и хлорида кальция: синтез и свойства

Чаплыгин Д.К., Копнов А.Ю., Соловей А.Р., Звонова А.А., Сорочинская С.А., Долгова А.А., Аржакова О.В.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

Создание композиционных материалов типа «соль в пористой матрице» (СПМ) с уникальным комплексом функциональных свойств как материалов нового поколения с фазовым превращением представляет собой актуальное направление современного материаловедения. Данные материалы могут применяться для накопления и хранения энергии, разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды (water harvesting), в кондиционерах пассивного типа и пр. Основной проблемой при получении эффективных СПМ материалов является ограниченный выбор исходных матриц, в которых при введении солей могут протекать побочные процессы агломерации частиц.

Предложен оригинальный подход для создания нового класса СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных при деформировании полимеров по механизму межкристаллитного крейзинга в присутствии физически активных жидких сред. Методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследована структура исходных и деформированных полимеров, определены объемная пористость (W) и средний диаметр пор (D): W = 45 об. %, D = 11 нм для ПЭВП и W = 36 об.%, D = 9 нм для ПТФЭ.

Введение хлористого кальция (ХК) проведено методами пассивного и силового влажного импрегнирования из водно-спиртовых растворов. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что ХК равномерно распределен по всему объему мезопористых полимерных матриц в виде неагломерированных наночастиц со средним диаметром 10 нм. Установлено, что введение ХК в мезопористые полимерные матрицы приводит к значительной гидрофилизации поверхности гидрофобных пленок, что находит отражение в снижении краевых углов смачивания по воде. Исследована кинетика процессов сорбции/десорбции и показано, что полученные композиты способны к быстрой обратимой сорбции паров воды и обладают высокой емкостью (до 1 г H_2O /г сорбента).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 20-13-00178.

Температурная зависимость времени задержки теплового взрыва энергетического композиционного материала, содержащего нитроэфиры

Коптелов А.А., Милёхин Ю.М.
ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский

В работе [1] приведены результаты расчета зависимости периода задержки τ теплового взрыва материала К-1 типа NEPE, содержащего нитроэфиры, от температуры окружающей среды T_S. Показано, что расчетные значения τ наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными в случае совместного решения уравнения теплопроводности и кинетического уравнения в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot(1-\alpha)^n[1-j(1-\alpha)]^m, \qquad (1)$$

где $n = 0$, $m = 1$ и $j = 0.9999$- 0.99999. При таких значениях n,m,j уравнение (1) фактически представляет собой уравнение разветвленной цепной реакции. Его интегрирование при T = const приводит к следующей приблизительной оценке времени задержки:

$$\tau = j^{-1}A^{-1}\exp\left(\frac{E}{RT_S}\right)\ln\left[1+\frac{j\alpha^*}{1-j}\right], \qquad (2)$$

где α* – степень конверсии активного вещества в момент теплового взрыва. На рис. 1 приведена зависимость экспериментальных значений $\tau(T_S)$, полученных нами на образцах материала К-1 диаметром и длиной 4 мм, размещаемых в герметичных стальных оболочках при степени заполнения, близкой к теоретической [2]. Наилучшее соответствие данных опыта и расчета по формуле (2) достигается при α* = 0.01 и j = 0.9993.

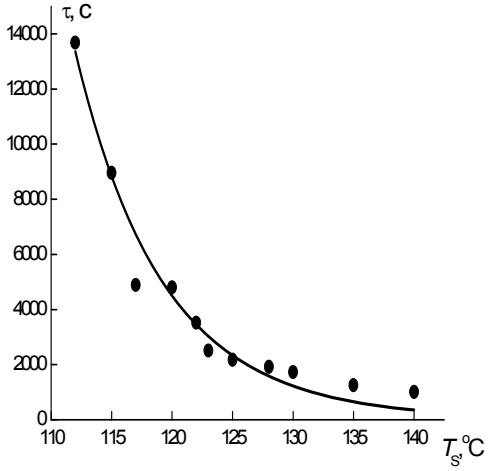


Рис. 1. Зависимость времени задержки теплового взрыва образцов материала К-1: точки – экспериментальные данные, линия – расчет по формуле (2) при E = 171 кДж/моль, A = $3.4\cdot10^{19}$ $с^{-1}$.

[1] *Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А.* // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033-1040.
[2] *Коптелов А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А.* // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 96-101.

О возможной причине асимметричного переключения спонтанной поляризации фторсодержащих сегнетоэлектрических полимерах, используемых в элементах памяти

Кочервинский В.В.[1], Киселев Д.А.[2], Бурьянская Е.Л.[2]

1. АО «ВНИИХТ», Москва
2. НИТУ «МИСиС», Москва

Сегнетоэлектрические полимеры на основе поливинилиденфторида благодаря особым свойствам широко используются в различных областях техники. Одним из перспективных применений таких материалов является их использование в качестве элементов сегнетоэлектрической памяти. Для таких целей необходимо создание полимерного материала, в котором не менялись бы характеристики процесса переключения спонтанной поляризации пленки при ее многоцикловом нагружении биполярным полем.

Методом зонда Кельвина изучена пленка сополимера ВДФ-ТФЭ ($(CF_2\text{-}CH_2)_n\text{-}(CF_2\text{-}CF_2)_m$ n:m=94:6), в которой обнаружена неоднородная поляризации. Из приведенных гистограмм видно, что самополяризация с обеих сторон пленки существенно различается.

а Б

Рис. 1. Гистограммы распределения поверхностного потенциала (а, б) для двух сторон пленки

В этой пленке, как следует из рисунка 2, было обнаружено асимметричное переключение поляризации, которое связанно с неоднородностью самополяризации.

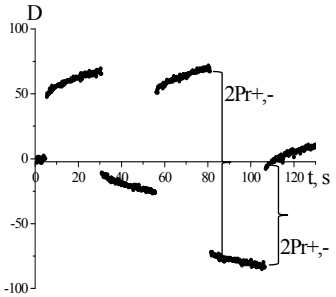


Рис. 2. Временные зависимости электрического смещения в пленки сополимера при подаче поля 120 МВ/м

Вывод: Неоднородность самополяризации исходной сегнетоэлектрической плёнки приводит к асимметричному переключению спонтанной поляризации.

Влияние природы наполнителя на свойства электроактивных эластомерных материалов на основе полидиметилсилоксана

Кузнецов Н.М., Крупнин А.Е., Банин Е.П., Вдовиченко А.Ю., Ковалева В.В., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Диэлектрические эластомеры – это электроактивные материалы, способные к обратимой деформации (растяжению или сокращению) под действием электрического поля. Главные преимущества этих материалов заключаются в быстром и обратимом отклике, а также механической податливости. К недостаткам относятся малые усилия, развиваемые при деформации, и высокая рабочая напряженность электрического поля, что неприемлемо для широкого применения диэлектрических эластомеров. Поэтому в настоящее время актуальным направлением исследований является создание новых электрочувствительных материалов, а также адаптация уже существующих для биологических задач. Среди современных диэлектрических эластомеров следует выделить полидиметилсилоксан (ПДМС) благодаря его особым свойствам, среди которых биосовместимость, малый модуль упругости, высокий отклик на внешний стимул и температурная стабильность.

В исследовании получены композиционные диэлектрические эластомеры на основе ПДМС. В качестве наполнителей использовали частицы различной природы и морфологии: порошок железа, монтмориллонит и наноцеллюлоза. Частицы охарактеризованы методами электронной микроскопии. Полимерные пленки получали методом полива, содержание наполнителя во всех случаях составляло 5 масс.%. Механические испытания образцов на одноосное растяжение позволили рассчитать значения модуля Юнга и коэффициенты трехпараметрического упругого потенциала Йо в диапазоне деформаций до 800%. В широком интервале частот получены зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости исследуемых материалов. Чувствительность к внешнему стимулу для всех образцов исследовали с помощью ротационного вискозиметра на геометрии параллельных плоскостей. Обнаружено снижение нормальной силы за счет деформации композитных эластомеров под действием электрического поля за счет давления Максвелла. С увеличением напряженности электрического поля от 0,84 до 2,5 кВ/мм происходит уменьшение времени отклика и более существенное снижение значений нормальной силы для всех образцов. В докладе обсуждается принципиальная возможность изменения свойств диэлектрических эластомерных материалов путем варьирования природы наполнителя с целью создания стимул-чувствительных материалов с заданными свойствами.

Электрореологические жидкости, наполненные частицами полисахаридов: состав, структура, свойства

Кузнецов Н.М.[1], Ковалева В.В.[1], Загоскин Ю.Д.[1], Вдовиченко А.Ю.[1,2], Чвалун С.Н.[1,2]

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Электрореологический эффект заключается в быстром и обратимом изменении вязкости дисперсных систем под действием электрического поля за счет поляризации частиц дисперсной фазы и формирования колончатых структур. Электрореологические жидкости были открыты американским изобретателем У. Уинслоу в конце 40-х годов XX века, и более чем за 80 лет электрореология как наука о материалах получила значительное теоретическое и практическое развитие. Большой интерес в современной электроерологии представляют суспензии с низкой концентрацией дисперсной фазы, проявляющие контрастное изменение реологического поведения от вязкого к упругому в электрическом поле.

Целлюлоза является самым распространенным биополимером на земле, является одним из основных компонентов клеточной стенки деревьев и может быть выделена в виде частиц различной структуры: микрофибрилл, микро- или нанокристаллов и др., отличающихся по морфологии, длине, характеристическому отношению и степени кристалличности. Целлюлозу можно получать из различных сельскохозяйственных отходов, таких как шелуха пшеницы, солома и соевые бобы, волокна кокосовой шелухи и т. д.

В работе исследованы характеристики и свойства электрореологических жидкостей на основе низкомолекулярного полидиметилсилоксана, наполненного частицами целлюлозы различной морфологии. Поляризационные процессы в суспензиях исследованы методом диэлектрической импедансной спектроскопии. Выявлены зависимости электрореологического эффекта от формы частиц наполнителя и их концентрации в суспензии. В широком диапазоне напряженностей электрического поля изучено реологическое поведение жидкостей, определены значения предела текучести, выявлен линейный диапазон вязкоупругости, проанализирован механизм ЭР эффекта. В докладе обсуждаются перспективы применения частиц полисахаридов для создания высокоэффективных низкоконцентрированных жидкостей с контрастным переходом от вязкого поведения к упругому под действием электрического поля, соответствующих принципам «зеленой» химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-10081).

Гибридный наноструктурированный углеродный сорбент неорганических загрязнителей (на примере ионов тяжелых металлов)

Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Буракова И.В., Мкртчян Э.С.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов

Превышение допустимых концентраций поллютантов различной природы в водных средах является серьезной экологической проблемой во всем мире. Загрязнение тяжелыми металлами происходит, в основном, в процессе промышленной деятельности предприятий. Их удаление из водных сред сорбционным методом является весьма актуальным. В качестве сорбционных материалов традиционно рассматриваются активированные угли, глины, различные композитные материалы и т.д.

В данной работе синтезирован композитный наноматериал на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), карбоксилированных углеродных нанотрубок (КУНТ) и полианилина (ПАНИ), модифицированный фенолформальдегидной смолой (ФФС). Методика получения материала включала стадии формирования исходного гидрогеля и последующей лиофильной сушки.

Анализ пористой структуры полученного композита: удельная площадь поверхности составила 176,22 $м^2/г$ (БЭТ), 143,95 $м^2/г$ (DFT), объем пор 0,228 $см^3/г$.

На рис.1 (а, б) представлены СЭМ и ПЭМ-изображения структуры полученного наноструктурированного композита.

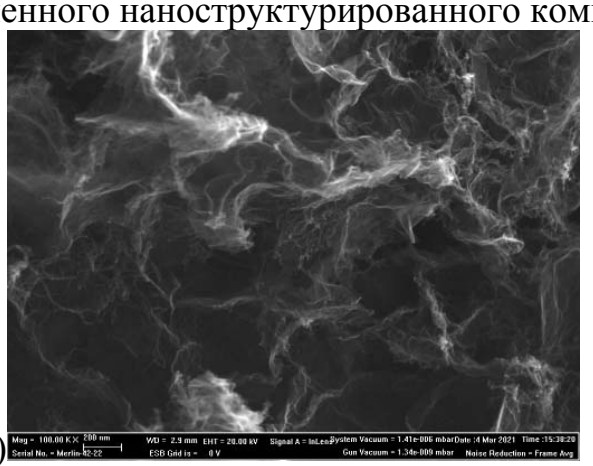
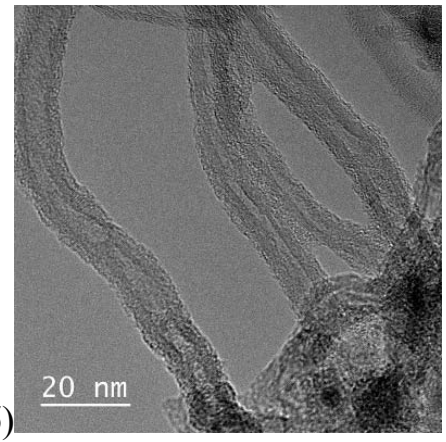
а)  б) 

Рисунок 1 – Структура нанокомпозита:а) СЭМ-изображение, б) ПЭМ-изображение

Эффективность нанокомпозита в процессах адсорбции из водных сред оценивали для модельных растворов тяжелых металлов при pH среды, равном 6. Сорбционная емкость составила порядка 528 мг/г для свинца и 317 мг/г для цинка.

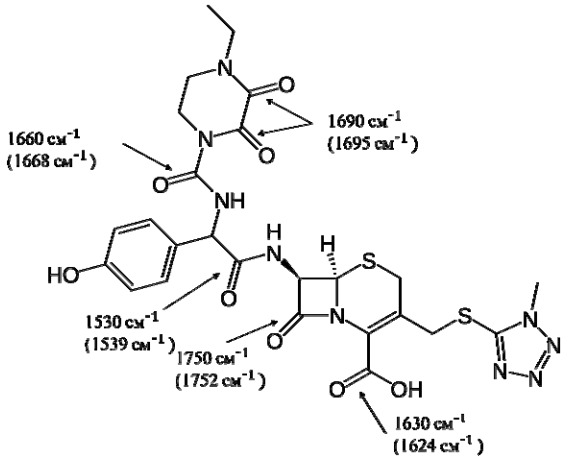
Таким образом, разработанный гибридный наноструктурированный материал может рассматриваться в качестве эффективного сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, https://rscf.ru/project/22-13-20074

Отнесение полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп в экспериментальном ИК спектре цефоперазона на основе квантовохимического расчета

Кузнецова А.А.
ТвГУ, Тверь

Цефоперазон – цефалоспориновый антибиотик третьего поколения, в медицине применяется в виде натриевой соли (NaCefopz). В экспериментальном спектре NaCefopz проявляются пять близко расположенных интенсивных полос поглощения валентных колебаний ν(C=O) в составе дикетонной, амидной, бета-лактамной, карбаматной и карбоксилатной групп, однако литературных данных об отнесении полос найти не удалось. Отнесение полос поглощения проведено на основе результатов расчёта ИК спектра NaCefopz методом DFT/BLYP-D3/6-31G*+ в программе Jaguar (Schrodinger, Inc.). Выбор методики проведён на основе расчёта ИК спектров ацетат-аниона, 2-пирролидона, N-метилацетамида, метилкарбамата, 5,6-дигидротимина, которые можно рассматривать как структурные фрагменты молекулы цефоперазона. Выбор функционала BLYP-D3 сделан на основе сравнительных расчётов, выполненных в базисе 6-31G*+ с использованием функционалов B97-D3, BLYP, BLYP-D3, BLYP-D3(BJ), OLYP-D3, SOGGA, SOGGA-11, N12, M06-L, MN15-L, PKZB, ωB97X-D, PW6B95-D3, B3LYP-D3, M06-D3, M06-2X-D3, M06-HF-D3. Выбор базиса проведён на основе сравнительного расчёта ИК спектра аниона $Cefopz^-$ с использованием функционала BLYP-D3 в базисах 6-31G*+, 6-31G**++, 6-311G**++, cc-pVDZ++, def2-SVPD.



Структурная формула цефоперазона с указанием экспериментальных значений волновых чисел полос поглощения. Теоретически рассчитанные значения указаны в скобках

Экспериментальный ИК спектр NaCefopz записан на приборе Bruker Equinox 55.

Функционализация одноионного магнита Er^{3+} с помощью ферромагнитных микрочастиц

Куницына Е.И., Моргунов Р.Б.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Одноионные магниты (SIM–single ion magnets) являются перспективными объектами для разработки платформ для квантовых вычислений и хранения информации [1-3]. В SIM релаксация происходит достаточно быстро, поэтому она недоступна для измерения СКВИД-магнитометром и не соответствует условиям квантовой декогеренции, необходимым для квантовых расчетов. В качестве решения такой задачи выступает приложение внешнего магнитного поля (электромагнита), которое сдвигает время релаксации в нужный диапазон частот. В нашей работе мы предлагаем использовать остаточное поле ферромагнитных частицы для создания внешнего поля.

Внедрение комплекса $[Er(HL)(L)]_4CHCl_3H_2O$ в ферромагнитную матрицу, состоящую из микрочастиц PrDyFeCoB, изменяет магнитную релаксацию в ионах Er^{3+}. Внутреннее магнитное поле ферромагнитной матрицы задерживает спиновую релаксацию в комплексах Er^{3+} в отсутствие внешнего магнитного поля.

Рассматриваются два процесса влияющие на релаксацию: орбитальная гибридизация, вызванная химическим взаимодействием между соединением и поверхностью металла; и магнитодипольное взаимодействие, обеспечиваемое остаточной намагниченностью матрицы. Установлено, что магнитной релаксацией комплекса $[Er(HL)(L)]_4CHCl_3H_2O$ можно управлять с помощью предварительно приложенного внешнего магнитного поля.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8.

[1] M. R. Wasielewski, M. D. E. Forbes, N. L. Frank, K. Kowalski, G. D. Scholes, J. Yuen-Zhou, M. A. Baldo, D. E. Freedman, R. H. Goldsmith, T. Goodson, M. L. Kirk, J. K. McCusker, J. P. Ogilvie, D. A. Shultz, S. Stoll, K. B. Whaley, Nat. Rev. Chem. **4**, 490 (2020).
[2] M. N. Leuenberger, D. Loss, Nature **410**, 789 (2001).
[3] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, Nat. Mater. **8**, 194 (2009).

Исследование комплексообразующих свойств линейных сополимеров

Курбанбаева А.Э., Махкамов Р.Р., Холмуминова Д.А., Самандаров Ш.К., Нурманова М.Л., Саидкулов Ф.Р., Саидахмедова Х.Р.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Синтезированы амфифильные сополимеры линейной структуры на основе акриловой и малеиновой кислоты; изучены комплексообразующие свойства сополимера моноэтаноламиновой соли гептилового эфира 1,4-дималеатдиоксиэтана, акриловой кислоты с полиакриловой кислотой**(**МАСГЭМАК с ПАК), отличающиеся регулируемостью гидрофильно-липофильного баланса и обладающие поверхностно-активными свойствами, которые усиливаются в процессе комплексообразования.

Особый класс представляют интерполимерные комплексы (ИПК), образованные поликарбоновыми кислотами с неионогенными полимерами и стабилизированные системой водородных связей. ИПК обладают уникальным набором физико-химических свойств, отличающих от свойств исходных компонентов.

Методами турбидиметрии обнаружена реакция комплексообразования линейных сополимеров МАСГЭМАК с полиакриловой кислотой, протекающая за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий между компонентами.

В условиях титрования раствора неионного полимера раствором ПАК практически на всех стадиях титрования, концентрация ПАК в титруемом растворе существенно ниже, чем в условиях титрования раствора ПАК с раствором СПЛ. В связи с этим, в первом случае макромолекулы ПАК имеют более развернутую конформацию и способны связывать большое количество неионного СПЛ

Установлено наличие двух критических значений pH комплексообразования ($pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$), в интервале между которыми имеет место формирование гидрофильных ассоциатов. Показано, что увеличение ионной силы раствора приводит к повышению комплексообразующей способности сополимеров МАСГЭМАК с полиакриловой кислотой.

Для подтверждения образования водородной связи между взаимодействующими полимерами были записаны ИК-спектры поликомплексов и исходных полимерных компонентов.

Также исследованы особенности влияния ионной силы на комплексообразование СПЛ МАСГЭМАК – ПАК. Ионная сила является благоприятным фактором для комплексообразования.

Генезис структуры молибденсодержащих катализаторов в процессах крекинга пропана

Курочкин А.В., Маркова Е.Б, Добромирова А.С., Симутина А.С., Тарбеева А.А., Серомлянова К.А, Чередниченко А.Г.
Российский университет дружбы народов, Москва.

При работе с катализаторами эффективность каталитического процесса зависит от целого ряда свойств: высокая каталитическая активность и селективность катализатора, его развитая удельная поверхность, механическая прочность, теплоемкость, необходимая степень регенерируемости.

Промоутеры выбраны исходя из того, что каталитические реакции дегидрирования пропана улучшаются на координационно-ненасыщенных атомах молибдена, расположенных на внешней поверхности кристаллита. Для улучшения протекания процесса дегидрирования пропана необходимо наличие S-вакансии «активного центра». Каталитическая активность модифицированного $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ увеличивает каталитическую активность только в области высоких крекинговых температур. Вероятно, плоскость кристаллита каталитически инертна из-за полной координации атомов молибдена атомами серы. Внедрение атомов кобальта, железа и никеля в структуру кристаллита MoS_2 значительно влияет на каталитические свойства. Атомы кобальта, железа и никеля замещают атомы молибдена на ребрах кристаллитов, это приводит к изменению энергии связи с атомами серы.

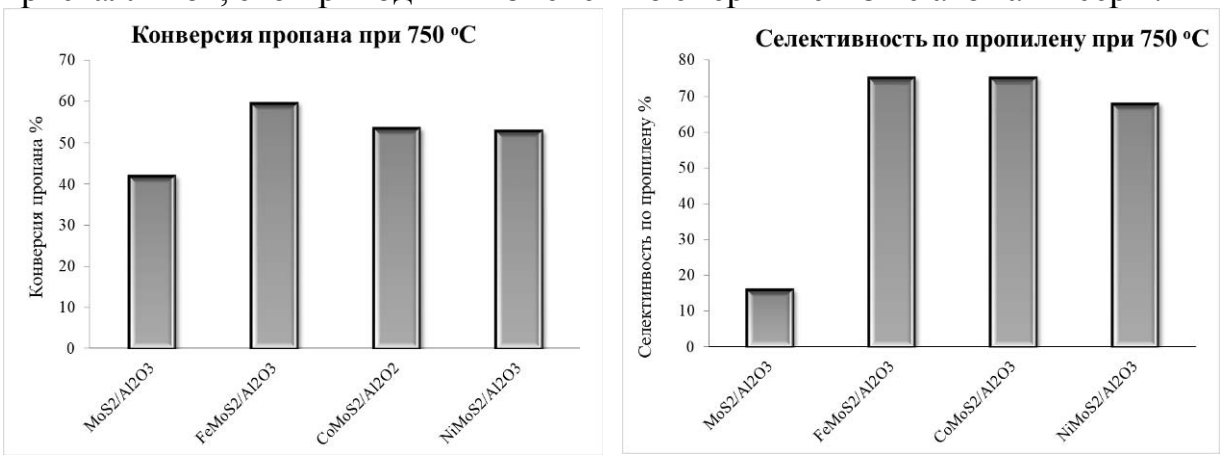


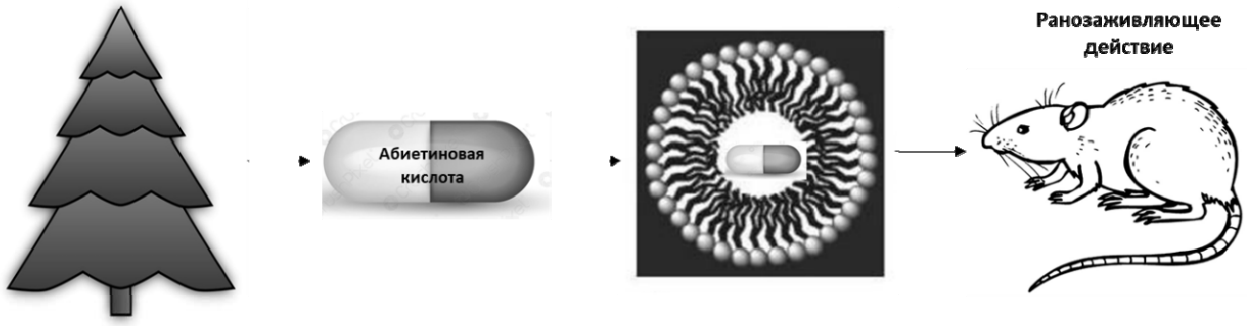
Рисунок 1. Основные каталитические характеристики.

Сульфидные каталитические системы на основе молибдена и переходных металлов кобальта, железа и никеля способствуют протеканию превращения пропана по механизму деструкции, а каталитические системы без переходных металлов подавляют данный процесс и смещают селективность в образование пропилена.

Биосовместимые микроэмульсии и эмульгели в качестве наноконтейнеров для абиетиновой кислоты

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Гайнанова Г.А., Павлов Р.В., Валеева Ф.Г., Ленина О.А., Петров К.А., Бушмелева К.Н., Выштакалюк А.Б., Захарова Л.Я.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань

На основе олеиновой кислоты, Твин 80, этанола и воды были сформированы устойчивые микроэмульсии и эмульгели, модифицированные карбаматными ПАВ, содержащими активную составляющую смолы пихты – абиетиновую кислоту. С использованием ячеек Франца показано, что высвобождение абиетиновой кислоты замедляется при ее иммобилизации в микроэмульсиях и в еще большей степени – в эмульгелях, особенно в системах, содержащих добавки карбаматных ПАВ. Оптимизированные по составу образцы были протестированы для наружного применения в качестве антимикробных, антиоксидантных и ранозаживляющих композиций.



Методом хемилюминесценции выявлено, что все составы, включающие абиетиновую кислоту, обладают выраженной антиоксидантной активностью, которая возрастает при увеличении ее концентрации. Установлено, что наличиев микроэмульсиях и эмульгеляхкарбаматных ПАВ усиливает антиокислительные свойства абиетиновой кислоты. Было сделано предположение, что способность сформированных систем защищать организм от окислительного стрессаявляется причиной их высокого ранозаживляющего действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-30012.

Кинетика наведенного поглощения молекул при двухквантовом ступенчатом возбуждении высоких триплетных состояний

Летута С.Н., Ишемгулов А.Т., Дорофеев Д.В., Цюрко Д.Е.
ФГБОУ ВО ОГУ, г. Оренбург

Релаксация высоких триплетных T_m состояний происходит по одному из следующих каналов: безызлучательная внутренняя конверсия или излучение $T_m \rightarrow T_1$; обратная $T_m \rightarrow S_1$ интеркомбинационная конверсия (ИКК); фотохимическая реакция; перенос энергии на молекулы окружения. Эффективность конкурирующих каналов релаксации и физико-химические процессы, инициированные энергообменом с окружением при дезактивации высоковозбужденных состояний в различных средах, исследованы по кинетике наведенного триплет-триплетного поглощения молекул.

Основу экспериментальной установки составляли два твердотельных моноимпульсных лазера на YAG:Nd. Первый лазер (параметры импульса: $\tau_{имп} = 10$ *нс*, $\lambda_1 = 532$ нм, $P = (1\text{-}5)$ МВт/см^2) использовался для возбуждения молекул в длинноволновой $S_0 \rightarrow S_1$ полосе поглощения. Второй лазер ($\tau_{имп} = 15$ *нс*, $\lambda_1 = 532$ нм, $P = (1\text{-}10)$ МВт/см^2) с задержкой регулируемой от 1 мкс до 1 мс относительно окончания импульса первого лазера, служил для накачки жидкостного лазера на красителях. Излучение лазера на красителях ($\lambda_2 = 590\text{-}610$ нм) использовалось для заселения высоких триплетных уровней молекул. Измерялась интенсивность пропускания зондирующего луча He-Ne лазера растворами красителей в кварцевой кювете толщиной 1 мм или окрашенными полимерными пленками толщиной 50 мкм. Объектами исследования выбраны ксантеновые красители – галогензамещенные флуоресцеина.

В средах с полностью насыщенными связями (вода, поливиниловый спирт и др.) основной канал релаксации высоких триплетных состояний молекул, содержащих в своем составе тяжелые атомы галогенов, - обратная $T_m \rightarrow S_1$ ИКК. Так, в молекулах эритрозина квантовый выход $T_m \rightarrow S_1$ ИКК близок к 1.0. В кинетике наведенного поглощения это проявляется в виде характерного ступенчатого уменьшения интенсивности сигнала после окончания импульса лазера на красителях.

В результате безызлучательной релаксации высоковозбужденных состояний молекул в зависимости от интенсивности возбуждающего света, длительности импульса и концентрации красителей, выделяется такое количество тепла, что может существенно повыситься температура возбуждаемого объема среды. В жидкостях с коэффициентом температуропроводности меньшим, чем у воды или ПВС (глицерин, этиленгликоль и др.) это приводит к преломлению зондирующего луча, что следует учитывать при интерпретации результатов измерений.

Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе пиренилхинолилэтилена

Ли В.М.[1], Будыка М.Ф.[1], Гавришова Т.Н.[1], Дозморов С.А.[1,2]
1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ФФФХИ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Исследованы фотохимические свойства бифотохромной диады 6PEQx6PEQ, в которой фрагменты 6-карбокси-2-[(2-(пирен-1-ил)этенил]хинолина (PEQ) связаны между собой посредством *орто*-ксилиленового мостика, а также модельного фотохрома 6CMPQ, схема 1.

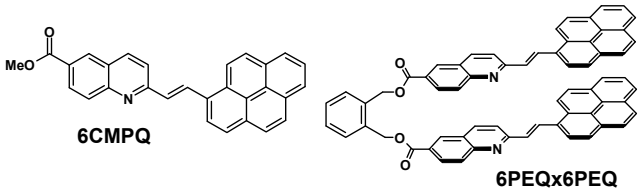


Схема 1. Структурные формулы бихромофорной диады 6PEQx6PEQ и модельного фотохрома 6CMPQ.

Показано, что при облучении раствора 6CMPQ в CH_2Cl_2 светом с $\lambda = 442$ нм протекает реакция фотоизомеризации с образованием фотостационарной смеси *E* и *Z*-изомеров. В отличие от монофотохромного модельного соединения, при фотолизе 6PEQx6PEQ помимо обратимой реакции фотоизомеризации также наблюдается протекание реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенного циклобутана (СВ), схема 2. Поскольку образующийся СВ не поглощает свет с $\lambda = 442$ нм, проведение фотолиза на этой длине волны позволяет практически необратимо перевести 6PEQx6PEQ в СВ.

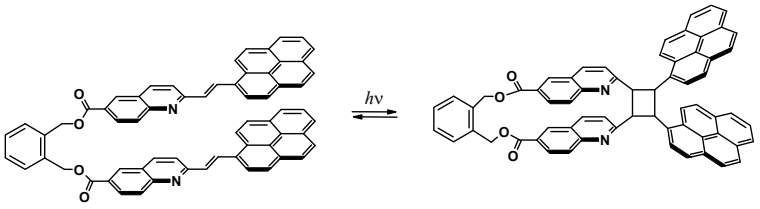


Схема 2. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде 6PEQx6PEQ с образованием тетразамещен-ного циклобутана СВ.

Облучение раствора СВ УФ-светом с $\lambda = 316$ нм приводит к образованию фотостационарной смеси, в которой преобладают *EE* и *EZ*-изомеры исходной диады, т.е. наблюдается раскрытие циклобутанового кольца и регенерация исходной диады.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Фотонный переключатель на основе бифотохромной диады, содержащей фрагменты пиренилхинолилэтилена

Ли В.М.[1], Будыка М.Ф.[1], Гавришова Т.Н.[1], Дозморов С.А.[1,2]

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

Исследование спектральных и фотохимических свойств бифотохромной диады 6PEQx6PEQ показало, что данное соединение вступает в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенного циклобутана (СВ) (схема 1), причем состав реакционной смеси сильно зависит от длины волны облучения.

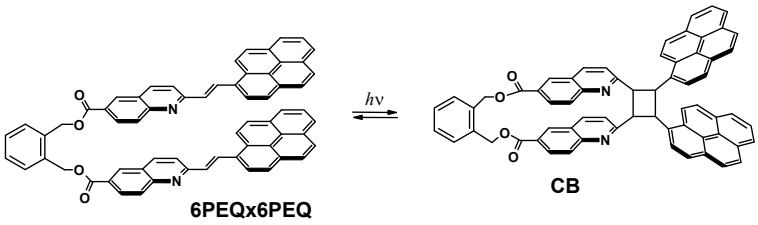


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде 6PEQx6PEQ с образованием тетразамещен-ного циклобутана СВ.

Сочетание спектральных свойств исходной диады и циклобутана, а также выявленные закономерности протекания реакций ФЦП и ретро-ФЦП позволяет использовать 6PEQx6PEQ в качестве фотопереключателя. В качестве входных сигналов можно использовать облучение светом с λ = 442 (in1) и 316 нм (in2), а качестве выходных – считывание оптической плотности *A* на длинах волн 352 (out1) и 396 нм (out2, рис. 1) или интенсивности флуоресценции *I* при λ_{exc} = 522 нм (out3, рис. 2). Воздействие in1 приводит к образованию СВ (точки 3, 5, 7, 9, 11,13), для которого характерны максимумы *A* при λ = 352 нм и минимумы *A* при λ = 396 нм. Воздействие in2 приводит к раскрытию СВ (точки 4, 6, 8, 10, 12, 14) и изменению спектральных свойств системы на противоположные.

Рис.1. *Рис.2*

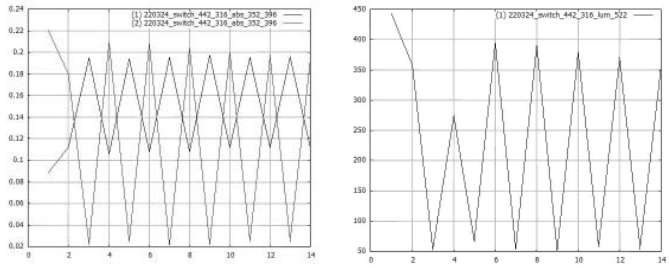


Рис. 1-2. Фотопереключение системы 6PEQx6PEQ-CB с помощью света с λ = 442 нм (in1) и 316 нм (in2). Точки 3, 5, 7, 9, 11, 13 соответствуют СВ с минимальными значениями A_{396} и I_{522}. Точки 4, 6, 8, 10, 12, 14 соответствуют 6PEQx6PEQ с максимальными значениями A_{396} и I_{522}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

Термоокисление СВМПЭ в композитах СВМПЭ/бор в зависимости от степени наполнения

Маклакова И.А., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данной работе исследовали термоокисление композиционного материала СВМПЭ-бор в зависимости от содержания наполнителя. Термоокислительную стабильность оценивали по условному показателю – времени окислительной индукции.

Композиционные материалы на основе СВМПЭ и бора были получены методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) с применением каталитической активации поверхности частиц бора соединением переходного металла с последующей полимеризацией этилена на поверхности наполнителя в среде органического растворителя. Содержание наполнителя варьировали в широких пределах от 20 масс.% до 80 масс.%. Распределение частиц наполнителя в полимерной матрице равномерно для всех составов.

Определение времени окислительной индукции проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец композита нагревали до 160°С в инертной атмосфере, затем заменяли поток инертного газа на воздух и выдерживали при постоянной температуре, ожидая пика тепловыделения. Показатель времени окислительной индукции рассчитывали как время от начала подачи воздуха до начала экзотермического окисления.

Показано, что зависимость времени окислительной индукции от содержания бора имеет экстремальный характер. Термоокислительная стабильность композитов растет с увеличением содержания бора и достигает максимума при содержании бора порядка 50 масс.%. Время окислительной индукции для таких составов составляет 219 минут. При высокой термоокислительной стабильности процесс окисления протекает менее интенсивно, пик на изотерме становится шире с ростом времени окислительной индукции.

Поведение композитов при термоокислительной деструкции было исследовано также методом ТГА. Сравнивали кривые для чистого СВМПЭ и композитов с разной концентрацией наполнителя. При содержании до 30 масс.% бора композит начинает окисляться позже по сравнению с чистым СВМПЭ. Повышение содержания наполнителя приводит к увеличению скорости окисления материала.

Таким образом, бор в концентрации до 50 масс.% является термостабилизатором окисления полиэтилена в композите, препятствуя диффузии окислителя в полимерную матрицу, тем самым повышая окислительную стабильность системы. При дельнейшем повышении содержания наполнителя термостабильность снижается.

Работа выполнена при поддержке Госзадания № 0082-2019-0004

Электровосстановление кислорода на слоях нанотрубок TiO_2, модифицированных наночастицами золота и серебра

Мальтанова А.М., Позняк С.К.
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Реакция восстановления кислорода (РВК) является ключевым катодным процессом в топливных элементах. Скорость РВК и её селективность зависят от структуры, морфологии и электрофизических свойств электрокаталитически активного материала электрода. Наноструктурированные пленки на основе диоксида титана, модифицированные наночастицами благородных металлов рассматриваться как перспективные катализаторы РВК благодаря их уникальным физико-химическим характеристикам. В связи с этим целью настоящего исследования было получение нанокомпозитных слоев из нанотрубок TiO_2, модифицированных частицами золота и серебра, и оценка их электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Слои вертикально расположенных нанотрубок TiO_2 со средним внутренним диаметром 60 нм были получены методом двухстадийного анодного окисления Ti электродов. Для получения кристаллической структуры анатаза образцы были прогреты при 450^{o}C в течение 3 ч. Наночастицы Au и Ag осаждали на электроды TiO_2 путем адсорбции ионов $AuCl_4^-$ и Ag^+ соответственно, и последующего фотокаталитического восстановления ионов при облучении ультрафиолетом поверхности TiO_2 электрода. Исследование электрокаталитической активности полученных нанокомпозитов в реакции восстановления O_2 проводили в 0,1 М растворе КОН, который насыщали кислородом в течение 1 ч.

На поляризационной кривой для исходного TiO_2 электрода наблюдаются две волны восстановления кислорода при потенциалах отрицательнее -0,65 В. В случае композитов Au-TiO_2 и Ag-TiO_2 на поляризационной кривой появляется дополнительная волна в заметно более положительной области потенциалов, которая связана с процессом восстановления кислорода на наночастицах золота и серебра. Следует отметить, что потенциал катодного пика тока, связанного с восстановление кислорода на поверхности наночастиц Au и Ag зависит от природы наночастиц, их размера и степени допирования TiO_2 матрицы. Процесс электровосстановления кислорода протекает с меньшим перенапряжением на наночастицах золота. Также перенапряжение снижается с уменьшением размера наночастиц и увеличением степени допирования TiO_2 матрицы.

Таким образом, методом фотокаталитического осаждения получены композиты нанотрубок TiO_2 с наночастицами золота и серебра, которые показали высокую каталическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Диссоциативный захват электронов в приложении к колебательной спектроскопической теории туннелирования электронов в одорантах

Маркова А.В., Таюпов М.М., Сафронов А.М., Пшеничнюк С.А.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Современный вариант оригинальной колебательной спектроскопической теории механизма обоняния, предложенный Люкой Турином [1], подразумевает перенос электрона в рецепторе, что приводит к изменению его конформации и дальнейшему распространению запахового сигнала посредством активации G-протеина. Эта теория дает простое и общее объяснение одному из наиболее загадочных явлений, касающихся запаха: вещества, имеющие совершенно разное строение, например, мускусы, пахнут очень похоже, тогда как вещества с весьма сходной структурой молекул, например, кетоны, пахнут по-разному. Ранее, нами было показано, что данный механизм очень схож с процессами, происходящими при диссоциативном захвате электрона [2,3].

В представленной работе продолжены исследования диссоциативного захвата медленных (0–15 эВ) электронов (ДЗЭ) молекулами различных пахучих соединений. ДЗЭ в газовой фазе был исследован для мальтола, этил мальтола, кумарина, ванилина и изованилина. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Механизмы захвата электронов в области низких энергий интерпретированы с помощью расчетов методами теории функционала плотности.

Как показал эксперимент, при захвате электронов с энергиями в диапазоне 0-4 эВ, в одорантах наблюдается множество каналов диссоциативного распада. В случае похожих запахов (мальтол и этил мальтол) образовывались схожие фрагментарные ионы. В кумарине наблюдались долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, имеющие время жизни порядка 29 мкс, чего, согласно исследованиям Хорсфилда [4], вполне достаточно, чтобы обонятельный рецептор детектировал анионы в исходной конфигурации.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

[1] Turin L. A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception. Chemical Senses, 21(6), 1996, P.773-791

[2] Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А., Математическая физика и компьютерное моделирование, 2020, Том 23, № 3, стр. 45-59.

[3] Pshenichnyuk S. A., Rakhmeyev R. G., Asfandiarov N. L, Komolov A. S., Modelli A., and Jones D., J. Phys. Chem. Lett. 9, 2018, 2320

[4] Horsfield A.P, Haase A, Turin L., Molecular recognition in olfaction. Advances in Physics: X 2, 2017, P.937–977.

Прямой способ вычисления коэффициентов уравнения Дубинина-Астахова для описания адсорбции в области средних заполнений

Мельгунова Е.А. и Мельгунов М.С.
ИК СО РАН, Новосибирск

Теория объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) широко применяется для описания адсорбции паров в микропористых материалах. Преимущества ТОЗМ состоят в возможности экстраполяции экспериментальных адсорбционных данных, полученных для выбранных условий (адсорбат, температура, область давлений), к другим условиям. При удовлетворительной способности к такому прогнозу, это позволяет существенно ускорять набор адсорбционных данных, оценивать ожидаемые адсорбционные свойства новых материалов. Одно из наиболее известных уравнений ТОЗМ – это уравнение Дубинина-Астахова:

$$a = a_0 \exp\left(-\left(A/E\right)^n\right),$$

связывающее адсорбцию a с максимальной адсорбционной ёмкостью, a_0, энергией адсорбции, E, и химическим (адсорбционным) потенциалом $A = -\mu = -RT\ln\left(p/p^\circ\right)$; n - показатель степени коррелирующий с природой адсорбента. Значения a_0 и E рассчитывают по коэффициентам линейной регрессии экспериментальных данных в координатах $\ln a \ \ vs \ \ \ln^n\left(p/p^\circ\right)$. Выбор линейного диапазона зависит от интерпретации оператора и не всегда очевиден. Вместе с тем, существует решение, позволяющее рассчитывать значения a_0 и E, не прибегая к традиционной линеаризации. В докладе мы предлагаем и обсуждаем анализ зависимостей $a \cdot A^n \ \ vs \ \ A$, имеющих максимум, положение которого по оси абсцисс напрямую даёт значения $E = A\big|_{\max}$ и, соответственно, $a_0 = e \cdot a\left(A\big|_{\max}\right)$. Свойства уравнения (1) и особенности обсуждаемого преобразования таковы, что получаемые значения не зависят от n, а значит, наряду с обходом необходимости подбора диапазона давления для линеаризации, уходит необходимость выбора n, что существенно упрощает анализ экспериментальных данных.

В докладе мы приводим математическое обоснование метода и обсуждаем примеры использования в сравнении с традиционной линеаризацией для ряда микропористых материалов различной химической природы.

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

Адсорбция метиленового синего на наноструктурном углеродном материале

Меметова А.Е.[1], Мкртчян Э.С.[1], Зеленин А. Д.[1], Меметов Н.Р.[1], Герасимова А.В.[1], Нескоромная Е.А.[2], Бабкин А.В.[2]

1. Тамбовский государственный технический университет, Тамбов
2. АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва

Углеродные наноструктурные материалы, полученные активацией гидроксидом калия (КОН) смеси фурфурола, гидрохинона и уротропина, изучались для адсорбции органического красителя метиленового синего (МС) из водных растворов. Было проанализировано влияние пористой структуры на извлечение красителя. В дополнение к хорошо известному влиянию объема пор и величине удельной поверхности, особое внимание было уделено распределению пор по размерам на эффективность адсорбции МС. Было показано, что этот параметр также является ключевым при реализации процесса жидкофазного извлечения органических красителей. Варьируя режимные параметры синтеза, в частности массовое соотношение активирующего агента к прекурсору, при неизменности состава и соотношений исходных компонентов, была получена серия образцов с различным распределением пор по размерам. Установлено, что наиболее эффективным для адсорбции МС является материал, содержащий преимущественно поры со средним эквивалентным диаметром ~3.5 нм. Получаемые высокопористые углеродные материалы продемонстрировали эффективные показатели адсорбционной емкости по МС (до ~2500 мг/г).

Для более полного понимания особенностей реализации адсорбционных процессов на полученных материалах, была проведена комплексная математическая обработка экспериментальных кинетических зависимостей с использованием известных моделей (псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии), а также изотерм сорбции, описывающих состояние равновесия (модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича). Модель кинетики псевдо-первого порядка лучше всего описывает экспериментальные данные для системы адсорбент-МС (R^2 = 0.993). Значения коэффициента корреляции для модели Ленгмюра (R^2 = 0.998) и модели Темкина (R^2 = 0.997) были выше, чем для модели Дубинина-Радушкевича (R^2 = 0.991) и Фрейндлиха (R^2 = 0.990).

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

Адсорбция метана на наноструктурном углеродном материале

Меметова А.Е.[1], Зеленин А. Д.[1], Меметов Н.Р[1], Герасимова А.В.[1], Нескоромная Е.А.[2], Бабкин А.В.[2]

1. Тамбовский государственный технический университет, Тамбов
2. АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва

В процессе глобального перехода к устойчивой экономике две основные низкоуглеродные энергетические технологии, а именно, хранение и улавливание метана, сталкиваются с одной и той же проблемой - отсутствие эффективных адсорбентов. Углеродные материалы имеют потенциальную ценность в области хранения адсорбированных газов из-за их высокой удельной поверхности, хорошей пористости и регулируемой структуры пор.

В этом исследовании наноструктурный углеродный материал был синтезирован с использованием методов химической активации полимерного прекурсора. На синтезированном материале исследована адсорбция метана при температурах 298.15, 313.15, 323.15 К и давлении до 100 бар. Максимальная величина адсорбции метана достигает 14.32 ммоль/г при 298.15 К и 100 бар. Изотермы адсорбции метана на НУМ были проанализированы с использованием известных моделей Ленгмюра и Фрейндиха. Результаты показывают, что адсорбция метана на разработанном НУМ в диапазоне температур и давлений, рассматриваемых в этом исследовании, соответствует модели адсорбции Ленгмюра, что подтверждается хорошей корреляцией экспериментальных данных (значения R^2=0.99). Установлено, что средние относительные отклонения между экспериментальными результатами и результатами, полученными с помощью модели Ленгмюра, составляют менее 10%. Адсорбционная способность синтезированного материала уменьшается с повышением температуры. При 298.15 К изостерическая теплота адсорбции составляет ~15 кДж / моль, что соответствует процессу физической адсорбции. Значение изостерической теплоты уменьшается с увеличением степени заполнения адсорбатом поверхности НУМ, что, по-видимому, связано с энергетической неоднородностью поверхности адсорбента. Молекулы метана первоначально занимают центры с наиболее высокой энергией адсорбции (микропоры). Дальнейший рост адсорбции и уменьшение теплоты связаны с заполнением пор с менее выраженной энергией, а также с нарастанием энергии отталкивания между адсорбированными молекулами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026, https://rscf.ru/project/21-73-00026/

Адсорбция свинца из водных растворов перфорированным оксидом графена

Мкртчян Э.С., Буракова И.В., Бураков А.Е., Ананьева О.А., Кузнецова Т.С.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

В настоящее время графеновые продукты являются одними из наиболее перспективных материалов для многих отраслей народного хозяйства, в частности, активно изучается их использование в технологических процессах очистки воды от неорганических загрязнений (тяжелые металлы). При этом оксид графена (ОГ) широко применяется в качестве структурообразователя или матрицы адсорбента, а также может быть модифицирован различными агентами органической природы, металлами и т.п.

Целью данного исследования является получение перфорированного ОГ (ПОГ), имеющего функционально более выгодную структуру в сравнении с традиционным ОГ для процессов жидкофазной сорбции, и изучение адсорбционных свойств ПОГ в процессах очистки водных сред от тяжелых металлов.

Для синтеза ПОГ использована методика, заключающаяся в обработке ОГ перекисью водорода (H_2O_2). На первом этапе в исходную 1%-ную дисперсию ОГ добавили 30%-ную перекись водорода. Далее полученную смесь тщательно перемешали и выдержали в течение 4 ч в сушильном шкафу при 100 °С для образования пастообразного продукта. Для удаления остатков перекиси водорода остывшую смесь нагрели до 40 °С и выдержали до полного высыхания. Затем полученную пленку измельчали (сухой порошок ПОГ), либо распределяли в воде с использованием УЗ для получения суспензии перфорированного ОГ.

Для оценки адсорбционной способности ПОГ в сравнении с традиционным ОГ проводили адсорбцию ионов Pb^{2+} из модельных растворов нитрата свинца с начальной концентрацией 100 мг/л в статических условиях. Измерение конечной концентрации раствора проводилось с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (ARL Quant Thermo Scientific, США). Максимальная адсорбционная емкость ПОГ составила 182 мг/г, что на 40% выше значений для традиционного ОГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, https://rscf.ru/project/22-13-20074

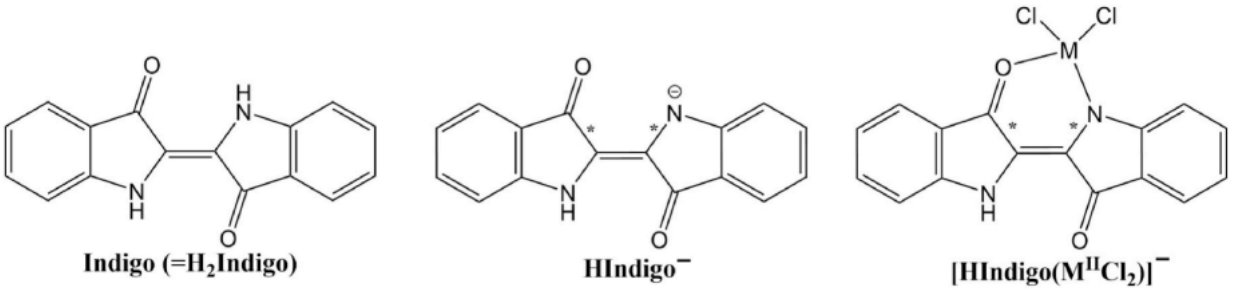
Строение и свойства монодепротонированного транс-HIndigo$^-$ аниона. Влияние депротонирования и восстановления на транс-H_2Indigo

Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д.В.
Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Россия

Индиго (H_2Indigo) — один из старейших природных красителей. В настоящее время индиго и родственные ему соединения широко применяются для создания современных материалов для устройств органической электроники и аккумуляторов. Наличие гетероатомов в структуре этих красителей обусловливает их способность служить хелатным лигандом для металлов и металлокомплексов. Для индиго процесс комплексообразования сопровождается образованием моно-HIndigo$^-$ и дважды депротонированных Indigo^{2-} форм. Кроме того, индиго может быть восстановлен до анион-радикального или дианионного состояния или окислен. Некоторые его формы являются парамагнитными и могут эффективно передавать магнитное взаимодействие. Таким образом, на основе индиго потенциально могут быть получены разнообразные комплексы, содержащие краситель в разных формах с разными оптическими и магнитными свойства.

Нами разработаны методы получения монодепротонированных анионов HIndigo$^-$ и изучены их свойства. Получена кристаллическая соль {cryptand(Cs^+)}(Cs^+)$\cdot$[HIndigo$^-$]$_2\cdot C_6H_4Cl_2$ (**1**), содержащая свободные анионы HIndigo$^-$. Комплекс **1** представляет собой двумерный координационный полимер, в котором анионы HIndigo$^-$ связаны электростатическим взаимодействием с катионами Cs^+. Комплекс **1** диамагнитен, что указывает на диамагнитное состояние HIndigo$^-$ анионов. Ранее показано, что анион-радикалы H_2Indigo$^{\bullet-}$, полученные при восстановлении, парамагнитны и имеют спиновое состояние $S = 1/2$.

Также получены комплексы {CV^+}[HIndigo($Co^{II}Cl_2$)]$^-\cdot C_6H_4Cl_2$ (**2**) и {cryptand(K^+)}[HIndigo($Ni^{II}Cl_2$)]$^-$ (**3**), содержащие координационные фрагменты HIndigo$^-$ с галогенидами кобальта(II) и никеля(II). Тетраэдрические атомы Co^{II} в **2** имеют высокоспиновое $S = 3/2$ состояние.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 21-13-00221).

Применение функционализированых магнитных наночастиц CoFe2O4 для тераностики

Нагайникова А.А.[1], Мищенко Д.В.[2], Коплак О.В.[2]

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Магнитные наночастицы являются многофункциональным инструментом в биомедицинской терапии, они хорошо подходят для тераностики, которая совмещает в себе диагностику и терапию. Локальная терапия, позволяющая избежать ущерба для здоровых клеток, осуществима благодаря небольшому размеру наночастиц и возможности удаленно направлять ими и нацеливать их на конкретное интересующее место.

Частицы $CoFe_2O_4$ обладают низкой цитотоксичностью, являются мощными агентами для магнитной гипертермии и благодаря кубической форме хорошо концентрируют магнитное поле. Кроме того, использовавшиеся в работе частицы были функционализированны флуоресцентными метками Cy5 и BDP-TR, что позволило детектировать их в клетках и живых организмах не только благодаря магнитным свойствам, но и используя методы флуоресценции.

В ходе работы было исследовано распределение магнитных наночастиц $CoFe_2O_4$ разного диаметра с флуоресцентными метками и без них в живых клетках Hela. Также было показано, что приложение постоянного магнитного поля 1,2 Т обеспечивает эффективную доставку наночастиц в клетки. Что было подтверждено методами оптической конфокальной микроскопии. Обнаружена магнитная селективность распределения наночастиц в клетках. Так, в области приложения постоянного магнитного поля, наночастицы с диаметром 12 нм локализованы преимущественно в клетках, в то время как наночастицы с диаметром 27 нм обнаруживаются как в клетках, так и в межклеточном пространстве.

Было установлено, что в живом организме на примере лабораторных мышей животного (BALB/c) без воздействия внешнего магнитного поля наночастицы со временем накапливаются в разных областях. Благодаря функционализации наночастиц флуоресцентными метками было обнаружено их свечение после введения. После вскрытия и анализа отдельных органов было установлено преимущественное накопление частиц в печени, почках и мозге.

Исследования, проведённые в ходе работы, показали, что наночастицы CoFe2O4 не токсичны и достаточно быстро выводятся из организма. Под действием внешнего магнитного поля наночастицы внутри организма способны перемещаться и накапливаться в месте нацеливания. Это открывает широкие возможности их использования в качестве агентов для магнитной гипертермии.

Нанокомпозиционный сорбционный материал оксид графена/лигнин/альгинат натрия для удаления ионов тяжёлых металлов из водных сред

Нескоромная Е.А.[1], Бабкин А.В.[2], Блохин А.Н.[3]

1. ГЕОХИ РАН, Москва
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
3. Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Современные проблемы развития промышленных производств во многом связаны с безопасной утилизацией их отходов и стоков. Вопросы загрязнения окружающей среды особенно остро касаются Российской Федерации, где за последние 5 лет произошло несколько экологических катастроф глобального масштаба.

Актуальным направлением современных научных исследований является получение композиционных сорбционных материалов с высокимиэксплуатационными характеристиками и приемлемой себестоимостью. С этой целью разрабатываются технологические методики синтеза композиционного сырья на основе углеродных наноструктур. Оксид графена – инновационный углеродный наноматериал с уникальными физико-химическими характеристиками. Получение композитов на его основе – актуальная научная и практическая задача.

В представленной работе предложена лабораторная методика получения нанокомпозиционного материала на основе оксида графена (ОГ), лигнина и альгината натрия с использованием в качестве связующего агента ионов железа. Предложенная комбинация на основе природного полимера (лигнин), полианионного сополимера (альгинат натрия) и устойчивого углеродного носителя (оксид графена) позволяет сформировать высокоэффективную углеродную структуру.

Результаты проведенных экспериментальных исследований кинетических закономерностей извлечения ионов Pb (II)показали, что синтезированный композиционный материал обладает высокими сорбционными характеристиками и достигают значений 480мг/г.

Таким образом, авторами работы показана возможность использовать полученный нанокомпозиционный материал для адсорбции тяжёлых металлов из загрязнённых водных сред.

Работа выполенена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-00152).

Синтез и свойства единичных нанесенных наночастиц никеля и меди

Озерин С.А.[1], Харитонов В.А.[1], Замота П.Ф.[1], Куркин Т.С.[2], Завьялов С.А.[3], Гришин М.В.[1]

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва
3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

В настоящее время все большее распространение получают катализаторы, представляющие собой стандартные носители, на которые наносятся наноструктурированные покрытия. Чтобы предсказать какие свойства будет иметь катализатор, необходимо исследовать физико-химические характеристики отдельных наночастиц, входящих в его состав.

В данной работе основным объектом исследования были наночастицы никеля и меди, нанесенные на поверхность проводящих и полупроводниковых подложек. Выбор никеля обусловлен тем, что этот металл проявляет каталитическую активность и в форме наночастиц, а на наночастицах меди можно отработать методику синтеза более дорогих материалов – золота и платины. Основным методом исследования наночастиц была выбрана атомно-силовая микроскопия.

Для синтеза наночастиц никеля и меди были использованы различные методы синтеза: пропитки, электрического взрыва проволоки и термического испарения. Метод пропитки заключается в нанесении водного раствора соответствующей соли с последующей просушкой и прокаливанием в условиях сверхвысокого вакуума. При электрическом взрыве импульс тока высокой плотности, получаемый при разряде батареи конденсаторов, проходил через проволоку, при этом наблюдали взрывное разрушение металла, сопровождаемое его диспергированием и быстрым расширением смеси кипящих капель металла и пара в окружающую среду с высокой скоростью. Это обеспечивает быстрое снижение концентрации пара и сконденсировавшихся частиц, а также их быстрое охлаждение, т.е. обеспечиваются условия для получения частиц малого размера. Метод термического испарения позволяет получить поток наночастиц металла, который осаждали на подложку. Использование защитных масок позволяет синтезировать единичные наночастицы металлов.

Исследования синтезированных образцов методом атомно-силовой микроскопии показали наличие наночастиц с характерным размером от десятков мкм до нескольких нм в зависимости от условий синтеза. Эти результаты хорошо согласуются с данными динамического светорассеяния.

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

Парциальное газофазное окисление этана и метан-этановых смесей в метанол и формальдегид

Коренков К.О, Карозина Ю.А., Озерский А.В., Фокин И.Г., Арутюнов В.С., Седов И.В.
ИПХФ РАН, Московская область, г. Черноголовка

Альтернативой дизельному топливу являются полиоксометиленовые эфиры (ПОМЭ) – продукты этерификации низшими спиртами олигомеров формальдегида. ПОМЭ – имеют высокое цетановое число (вплоть до 100) и высокую плотность, компенсирующую пониженную, по сравнению с углеводородами, теплоту сгорания [1]. Перспективным процессом получения ПОМЭ является их двухстадийный синтез из углеводородных газов различного состава. На первой стадии углеводородный газ подвергается окислительной конверсии с образованием смеси метанола и формальдегида, на второй – полученная смесь используется для каталитического синтеза эфиров.

Газофазный характер делает процесс парциального окисления углеводородов в оксигенаты гибким к составу исходной смеси, простым в аппаратурном оформлении и обслуживании. В качестве сырья возможно использование углеводородных смесей различного состава, в том числе насыщенного этаном попутного нефтяного газа [2].

Целью данной работы стало экспериментальное исследование парциального газофазного окисления этана и метан-этановых смесей, изучение влияния параметров процесса на конверсию реагентов и состав продуктов окисления, в том числе, на соотношение формальдегид/метанол. Экспериментальные исследования проводили в реакторе проточного типа. Параметры процесса варьировали в широком диапазоне значений: давление – от 10 до 30 атм., концентрацию кислорода в исходной смеси – от 3 до 10%, начальную температуру процесса – от 330 до 450^0C.

В результате проведенных исследований было показано, что при содержании кислорода в исходной смеси в диапазоне 4–5% об. достигается максимальное соотношение формальдегид/метнол в жидком продукте как для чистого этана так и для его смесей с метаном. При более низком содержании кислорода в исходной смеси снижается конверсия углеводородов, а при более высоком – снижается селективность образования оксигенатов.

1. Burger J., Siegert M., Ströfer E., Hasse H. A Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts // Fuel. 2010. V. 89. P. 3315–3319.
2. Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I, Sheverdenkin E.V. Relative Conversion of Lower Alkanes in Their Simultaneous Partial Gas-Phase Oxidation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2005. V. 39, № 5., P. 487–492.

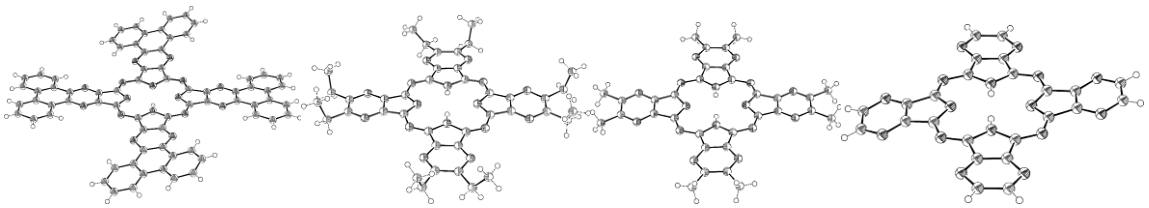
Синтез и исследование анионных соединений замещенных тетрапиразинопорфиразинов

Осипов Н.Г., Фараонов М.А., Конарев Д.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Все большее применение в современных технологиях занимают органические функциональные материалы, обладающие широким спектров физических свойств, а также рядом преимуществ перед неорганическими материалами – экологичность, растворимость в органических растворителях, что, в свою очередь, облегчает получение пленок и композитов на их основе.

Макрогетероциклические соединениями, в частности, тетрапиразинопорфиразины, их аналоги и металлокомплексы, являются важными компонентами при создании оптических, оптоэлектронных, фотовольтаических и сенсорных устройств. При восстановлении макрогетероциклов на них появляются неспаренные электроны, что приводит к появлению в этих соединениях необычных магнитных или проводящих свойств.

В настоящей работе получены свободный тетрапиразинопорфиразин,а также его аналоги с различными заместителями на периферии (октаметил-, октаэтил-, тетрафенантрен-). Полученные макрогетероциклы были восстановлены или депротонированы, что позволило растворить их в органических растворителях и затем выделить в виде монокристаллов. Впервые установлены кристаллические и молекулярные структуры (рис. 1) изучаемых соединений, а также исследованы их оптические и магнитные свойства.



$TPyzPzH_2^{\bullet-}$ $Me_8TPyzPzH_2^{2-}$ $Et_8TPyzPzH_2^{2-}$ $T(PhnPyz)PzH^-$

Рис. 1. Молекулярные структуры полученных анионных соединений замещенных тетрапиразинопорфиразинов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10207).

Атомная и электронная структура кристаллических фаз легированного лантаном $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$

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

Наиболее перспективным кандидатом на роль активной среды элементов сегнетоэлектрической памяти (FRAM) гигабитной ёмкости являются тонкие плёнки легированного $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO). Эффективной легирующей примесью, улучшающей характеристики FRAM, является La (HZO:La) при уровне легирования 1-5 ат%. Для оптимизации FRAM на основе HZO:La критически важно понимание электронной структуры HZO:La и влияния La свойства HZO. В связи с этим встаёт задача нахождения наиболее вероятной атомной структуры HZO:La. Оптимальное положение атомов La в матрице HZO ранее не определялось. Вместо этого использовалась модельная структура, в которой пара атомов La замещает пару атомов Hf или Zr и создаётся вакансия кислорода между ними. Настоящая теоретическая работа посвящена нахождению оптимальной с энергетической точки зрения структуры HZO:La, изучению её электронной структуры, а также выяснению влияния на стабилизацию сегнетоэлектрической (of) фазы легирования La и внешнего давления.

Проводится моделирование в рамках теории функционала плотности в программе Quantum ESPRESSO в периодической 3D модели для моноклинной ($m(P2_1c)$) и трёх орторомбических: (oI (Pbca), oII (Pnma) и of ($Pca2_1$)) фаз HZO. Для каждой фазы рассчитаются все возможные взаимные расположения различных типов вакансии кислорода (с координациями HfHfZr, HfZrZr и две HfHfZrZr) и пары атомов La в позиции замещения Hf и/или Zr в 96-атомных суперячейках. Вакансия необходима для зарядовой нейтрализации системы.

Установлено, что для всех изучаемых фаз HZO атомы La находятся друг от друга на расстоянии около 5.6 Å, а вакансия кислорода располагается вблизи одного из La. При данной конфигурации дефектов в кристалле в запрещённой зоне оксида дефектные уровни отсутствуют, однако происходит слабое (примерно на 0.2 эВ) уменьшение ширины запрещённой зоны. Расчётная зависимость энтальпии системы от величины внешнего давления для различных фаз HZO:La показывает, что легирование и давление не стабилизируют of-HZO в виде объёмного кристалла. Показано, что энергия формирования вакансии кислорода в оптимальных структурах HZO:La меньше, чем в нелегированном оксиде. Для этой вакансии дефектный уровень в запрещённой зоне практически такой же глубокий, как в нелегированном оксиде.

Работа поддержана РФФИ (грант № 20-57-12003).

Моделирование адсорбции водорода в щелевидных порах с помощью современных методов квантовой химии

Петрушенко И.К.
ИРНИТУ, Иркутск

В данной работе мы применили современные методы квантовой химии для моделирования адсорбции молекулярного водорода в щелевидных порах (slit-pore) на основе графена. Оптимальные геометрии исследуемых структур рассчитывались в рамках теории функционала плотности (DFT), в то время, как энергии адсорбции (E_{ad}) молекул водорода, а также энергетические барьеры “входа” молекул в пору определялись с помощью адаптированной по симметрии теории возмущений (SAPT0).

Расчеты проводились для ряда моделей пор с расстоянием между стенками в 4-10 Å с шагом в 1 Å, что примерно соответствует 1-3 межплоскостным расстояниям в графите. На первом этапе оценивались барьеры входа молекул H_2 в пору путем пошагового перемещения молекул с расстояния 8 Åдо центра поры. Было установлено, что энергетически выгодным является введение молекул только в поры с расстоянием между стенками ≥6 Å. Причем для пор с размером 6 Å существует малый потенциальный барьер (~0.7 ккал/моль), который, по-видимому, легко преодолевается при нормальных условиях.

Проведенные расчеты энергии адсорбции для первой и последней молекул водорода, адсорбированных в поре (размер поры 6-10 Å), показывают некоторое различие результатов (-2.07 и -0.74 (6Å), -1.57 и -1.33 (7 Å), -0.99 и -0.90 (8 Å), -1.04 и -0.89 (9 Å), -0.89 и-0.68 (10 Å)ккал/моль). При этом стоить отметить, что наблюдается адсорбция молекул H_2 в один (размер поры 6-7 Å) и два слоя (8-10 Å).

Для анализа характера межмолекулярных взаимодействий мы использовали результаты расчетов E_{ad} в рамках SAPT0, которые показали, что наибольший вклад в молекулярное притяжение дают дисперсионные взаимодействия. Также проводилась оценка адсорбционной емкостипо водороду(вес. %)исследуемых пор. Установлено, что искомая величина возрастает при увеличении расстояния между стенками пор: 2.00 (6 Å), 2.30 (7 Å), 2.93 (8 Å), 3.25 (9 Å), 4.49 (10 Å).

Мы полагаем, что полученные результаты будут способствовать глубокому анализу взаимодействий молекул H_2, адсорбированных в порах, что приведет к созданию новых систем для хранения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра «Байкал» (FZZS-2021-0007).

Реактор Swiss roll для окислительной конверсии газов

Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Реактор типа Swiss Roll [1,2] в виде двойной спирали, образованной входным и исходящим каналами, обеспечивает теплообмен между потоками исходных реагентов и продуктов почти полном отсутствии внешних теплопотерь и поэтому позволяет проводить реакции с малым тепловым эффектом при высокой температуре – в сверхадиабатическом режиме. Упростим геометрию, «развернув» реактор в два канала, идеально теплоизолированных снаружи. прямоугольное сечение высотой h. Суммарная длина канала L.

Газ поступает во входной канал, нагреваясь от стенки, которую с противоположной стороны нагревают продукты). В результате реакционноспособный газ воспламеняется и реагирует с выделением тепла. Основные допущения: поток газа одномерный (вдоль канала); теплофизические характеристики газа постоянны; внешние теплопотери отсутствуют; реакция описывается простой аррениусовской зависимостью с большой энергией активации. Распределение температуры во входном (T) и выходном (t) канале по длине (x) :

$(\rho cu)\partial T/\partial x = -\alpha(T-t)/h + qW$; $-(\rho cu)\partial t/\partial x = -\alpha(t-T)/h$

$(\rho u)\partial n/\partial x = -W = -k\rho n\exp(-E/T)$

При подаче реакционноспособного газа при высокой температуре начнётся реакция и зона тепловыделения сместится во входной канал. Положение узкой зоны реакции оценим из условия равенства теплоприхода от стенки и тепловыделения за счёт реакции.

$\alpha q/ch = kq\rho\exp(-E/T^*)$, т.е. $T^* = E/\ln(hck\rho/\alpha)$

Распределение температуры имеет вид

$0 \le x \le L^*$: $T(x) = T_0 + x^*\alpha(q/c)/(h\rho cu)$; $t(x) = T_0 + q/c + x^*\alpha(q/c)/(h\rho cu)$;

$L^* < x \le L$: $T(x) = t(x) = T^* + q/c$

С увеличением скорости потока происходит смещение зоны горения дальше по входному каналу. Равенство $L^* = L$ (фронт горения находится в центре спирали) соответствует критическим условиям: при большей скорости подачи газа происходит срыв горения.

Для использования реактора типа Swiss Roll для окислительной конверсии газов следует использовать реактор с заранее не смешанными реагентами [3], где зона горения помещается в центре спирали.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00784.

[1] Lloyd S., Weinberg F. (1974) Nature, **251**, 47-49.
[2] Jones A., Lloyd S., Weinberg F. (1978) Proc. Royal Soc. London A, **360**, 97-115.
[3] Wang S., Yuan Z., Fan A., Chemical Engineering and Processing - Process Intensification (2019) **139**, 44-50

Повышение эффективности окислительно-паровой конверсии углеводородов в синтез-газ

Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В., Цветков М.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Процессы окислительно-паровой конверсии позволяют совместить экзотермическую реакцию парциального окисления метана с эндотермической реакцией паровой конверсии. «Идеальным» можно считать процесс, в котором минимально изменение энтальпии. Для конверсии метана энтальпия реакции равна нулю при $x^* = 0.426$.

$$CH_4(-74.8\ кДж/моль) + xO_2 + (1-2x)H_2O(-241.8\ кДж/моль) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow CO(-110.5\ кДж/моль) + (3-2x)H_2,$$

Однако конверсия метана в синтез-газ требует высокой температуры процесса, чтобы обеспечить скорость реакции и высокий выход целевых продуктов. Ранее нами было показано, что проведение процесса в реакторе с противотоком твёрдого теплоносителя позволяет совместить малую теплоту реакции с высокой температурой процесса благодаря рекуперации тепла продуктов [1]. Расход инертного теплоносителя становится одним из основных управляющих параметров. В реакторе с раздельной подачей реагентов при их последовательном нагревании за счёт теплообмена с твёрдым теплоносителем с наиболее эффективен процесс при расходе теплоносителя таком, что теплоёмкость потока теплоносителя близка к теплоёмкости синтез-газа. При этом часть тепла теряется с потоком нагретого теплоносителя. Возможно повышение эффективности рекуперации тепла в процессе конверсии в противотоке твёрдого теплоносителя при параллельном нагревании обоих реагентов.

При конверсии метана теплоёмкость продуктов реакции выше, чем теплоёмкость реагентов. Т.е., можно выбрать расход теплоносителя так, что теплоёмкость суммы потоков окислителя и метана меньше, и при этом теплоёмкость синтез-газа выше теплоёмкости потока теплоносителя. Реализуется т.н. промежуточный режим горения – с протяжённой горячей зоной как в верхней, так и нижней половине реактора – и достигается наиболее полная возможная рекуперация тепла: брутто тепловой эффект в зоне реакции (при соответствующей температуре!) равен нулю. Условие термодинамического равновесия в продуктах реакции позволяет вычислить в зависимости от расходов топлива и окислителя состав продуктов и температуру горения, а также диапазон расходов теплоносителя. Расчёт показывает, что рассматриваемая схема позволяет провести окислительно-паровую конверсию метана при температуре выше 1400 К уже при значении $x = 0.44$.

Работа выполнена по государственному заданию №АААА-А19-119-022690098-3

[1] Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V., 2019, Int. J. Hydrogen Energy, 44, 30039-52.

Временная динамика продольного теплового движения в ансамблях нановключений жидкого свинца на закрепленных дислокациях в алюминии

Прокофьев С.И.
ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

Тепловое движение нановключений жидкого Pb на закрепленной дислокации в Al представляет собой их хаотические осцилляции вблизи линии дислокации [1]. В этой работе проведено сравнение временной динамики продольного теплового движения нановключений в ансамблях 2, 4 и 12 нановключений жидкого Pb на закрепленных дислокационных сегментах в сплавах Al с менее чем 1 ат. % Pb. Исследования теплового движения нановключений основывались на видеозаписях in-situ ПЭМ наблюдений. С помощью покадровых измерений положений центров включений были получены точки траекторий их теплового движения.
Ранее было показано, что во всех этих ансамблях продольные тепловые осцилляции включений, в среднем, пространственно коррелированны и носят коллективный характер [1-3]. При этом временные зависимости позиций включений на дислокациях говорят о хаотичности амплитуд их тепловых осцилляций. Из зависимостей координат центров включений на дислокации от времени с помощью FFT были получены спектры фазы. Они показали, что ансамбль 12 включений характеризуется высокой степенью синхронизации тепловых осцилляций во всем изученном интервале частот, В ансамбле 4 включений синхронизация наблюдается только в низкочастотных диапазонах спектров, а в ансамбле 2 включений спектры указывают на отсутствие синхронизации. Результаты указывают, что степень синхронизации тепловых осцилляций в ансамблях зависит от силы взаимодействия включений. Наблюдаемое хаотическое поведение амплитуды тепловых осцилляций и полученные спектры фазы согласуются с фазовой синхронизацией в ансамбле глобально связанных неидентичных хаотических осцилляторов [4].

1. Prokofjev, S.I., Johnson E., J. Phys. Commun., 2017, 1, 055001
2. Прокофьев, С. И., Йонсон Э., Жилин В. М., Дамен У., Сборник: 20-й междисциплинарный международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, 10-15 сентября 2017 г. Труды симпозиума. Ростов-на-Дону, НИИ Физики ЮФУ, 2017, 191-194.
3. Прокофьев С.И., Йонсон Э., Дамен У., XXIX Симпозиум «Современная химическая физика», 17-28 сентября 2017 г., Туапсе, 229.
4. Пиковский А., Розенблюм М., Куртс Ю. Синхронизация, фундаментальное нелинейное явление. М.: Техносфера, 2003.

Фотофизика триплетных состояний бактериохлорофилла в реакционных центрах мутанта L177 *Rb. sphaeroides*

Проскуряков И.И., Кленина И.Б., Фуфина Т.Ю., Васильева Л.Г.
ИФПБ РАН, Пущино

Пигмент-белковые комплексы реакционных центров (РЦ) фототрофных бактерий являются удобными модельными объектами для исследования механизмов различных фотофизических и фотохимических процессов. К ним относятся сверхбыстрый перенос энергии и электрона, явления когерентности при переносе энергии, магниторезонансные свойства радикальных пар и триплетных состояний, магнитные и спиновые эффекты и др. К преимуществам РЦ относятся их известная структурная организация с фиксированным положением активных кофакторов и необходимая для длительных измерений стабильность. Реакционные центры из ряда бактерий позволяют проведение точечного мутагенеза и исследование влияния на фотоиндуцированные стадии взаимодействия кофакторов с белковым окружением. Один из важных процессов, протекающих в РЦ, это тушение триплетного состояния первичного донора электронов (димера бактериохлорофиллов, Р). В РЦ, содержащих каротиноиды, такое тушение (предохраняющее от генерации химически активного синглетного кислорода) протекает за счет быстрого Т-Т переноса энергии с ^{3}Р на каротиноид. В реакционных центрах пурпурной несерной бактерии *Rhodobacter sphaeroides* этот процесс является термоактивируемым и полностью прекращается в районе температуры 45 К. Такое поведение было связано с присутствием промежуточной стадии Т-Т переноса энергии с участием мономерного бактериохлорофилла, расположенного в РЦ между димером Р и каротиноидом. В нашей работе мы исследовали тушение ^{3}Р в РЦ мутанта L177 *Rb. sphaeroides*, в котором произведена аминокислотная замена изолейцина на гистидин в положении 177 белковой субъединицы L [1]. Эта аминокислота расположена между молекулами димера Р мономерного бактериохлорофилла. Мутантные РЦ сохраняют фотохимическую активность, однако существенно отличаются от исходного штамма свойствами Т-Т переноса энергии на каротиноид. Методом ЭПР высокого временного разрешения показано, что такой перенос наблюдается во всем температурном диапазоне вплоть до 4 К, что было объяснено сближением триплетных уровней Р и мономерного бактериохлорофилла - промежуточного носителя триплетного состояния - за счет коротковолнового сдвига полосы поглощения Р.

Работа выполнялась в рамках проекта № 121040200027-1 Минобрнауки.

[1] Хатыпов Р.А. и др., Влияние замещения изолейцина L177 гистидином на пигментный состав и свойства реакционных центров пурпурной бактерии *Rhodobacter sphaeroides* // Биохимия, 2005, т. 70, с. 1527

Влияние условий отжига на состав, морфологию и оптические свойства тонких пленок Cu_2NiSnS_4

Ракитин В.В.[1], *Феоктистова Л.С.*[2], *Станчик А.В.*[3],
Шилов Г.В.[1], *Корчагин Д.В.*[1], *Дремова Н.Н.*[1], *Седловец Д.М.*[4]

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ имени М. В. Ломоносова, г. Москва
3. ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск
4. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Четверные сульфиды типа Cu_2NiSnS_4 (сокращ. CNTS) можно рассматривать в качестве потенциальных поглощающих слоев для применения в тонкопленочной фотовольтаике: они имеют оптимальную ширину запрещенной зоны, большой коэффициент поглощения света в видимой области и нетоксичные элементы в своем составе. Однако анализ литературы указывает на отсутствие подробных данных о влиянии условий синтеза таких соединений, в частности дополнительной стадии отжига, на состав и свойства получаемых пленок.

Поэтому в данной работе пленки Cu_2NiSnS_4 получали методом последовательного электрохимического осаждения на гибкие подложки из титана и тантала с последующей стадией отжига прекурсорных металлических слоев в активной атмосфере серы при 550 ºС в течение различного времени (15, 30 и 60 мин). Состав полученных отожженных пленок изучался комбинацией методов рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, морфология и элементный состав контролировались методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ширина запрещенной зоны оценивалась на основе спектров отражения (оптическая спектроскопия). В результате проделанной работы установлено, что отжиг в активной атмосфере серы при 550 ºС в течение 60 минут позволяет получать тонкие пленки состава Cu_2NiSnS_4 с поликристаллической структурой на гибких проводящих подложках из Ti и Ta с шириной запрещенной зоны E_g = 1,61 эВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-58-04005) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Т21РМ-033).

Исследование времен жизни фотогенерированных носителей тока в поликристаллических порошках Cu_2SrSnS_4 и $Cu_{1.9}SrSnS_4$

Гапанович М.В.[1,2], Рабенок Е.В.[1], Ракитин В.В.[1], Чикин Ф.К.[2], Голованов Б.И.,[1] Один И.Н.[2], Седловец Д.М.[3], Корчагин Д.В.,[1] Шилов Г.В.[1]

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

Среди различных полупроводников материалов, применяемых для создания поглощающего слоя солнечных батарей [1], особое место занимают различные четверные соединения меди, например, $Cu_{2-\delta}SrSnS_4$(CSTS). В данной работе приведены исследования влияния фазового состава и дефектной структуры на времена жизни носителей тока в поликристаллических порошках Cu_2SrSnS_4, и $Cu_{1.9}SrSnS_4$.

Образцы CSTS получали методом ампульного синтеза в несколько этапов [2]. Исследование фазового состава проводилось комбинацией методов РФА и рамановской спектроскопии. Спектры катодолюминесценции (КЛ) получали при 78 К импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ и регистрировали монохроматором ДФС-13. Измерение времен жизни носителей тока проводилось методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FRMT) (диапазон частот 36 ГГц, разрешение 5 нс) [3]. Фотопроводимость возбуждалась азотным лазером ЛГИ 505 (λ =337 нм, $t_{имп}$= 8 нс, $I_{max} = 10^{16}$ квант/см^2 за импульс).

Исследование структуры и фазового состава показало, что синтезированные образцы являются однофазными. Методом РФА уточнены параметры их кристаллической решетки. На спектрах КЛ наблюдается смещение полосы в сторону меньшей энергии с 1.70 эВ (для Cu_2SrSnS_4) до 1.62 эВ (для $Cu_{1.9}SrSnS_4$), которое возможно связано либо с изменением вакансий меди V_{Cu}, либо с образованием их ассоциатов. Методом FRMT фотопроводимости обнаружено значительное увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока при переходе от Cu_2SrSnS_4 к $Cu_{1.9}SrSnS_4$, что, по-видимому, обусловлено заменой кластеров дефектов, дефекты, обусловленные вакансиями меди.

Работа выполнена по темам гос. задания АААА-А19-119032690060-9 с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц”.

Литература

1. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3-32.

2. Гапанович М.В, Один И.Н., Чукичев М.В. и др. // Неорганические материалы, 2021 Т. 57. №10, с. 1045-1049

3. G.F. Novikov // Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2015, V. 7, №1, 011204

Морфология углеродных наночастиц, генерируемых на основе терморасширяющихся соинтеркалатов нитрата графита

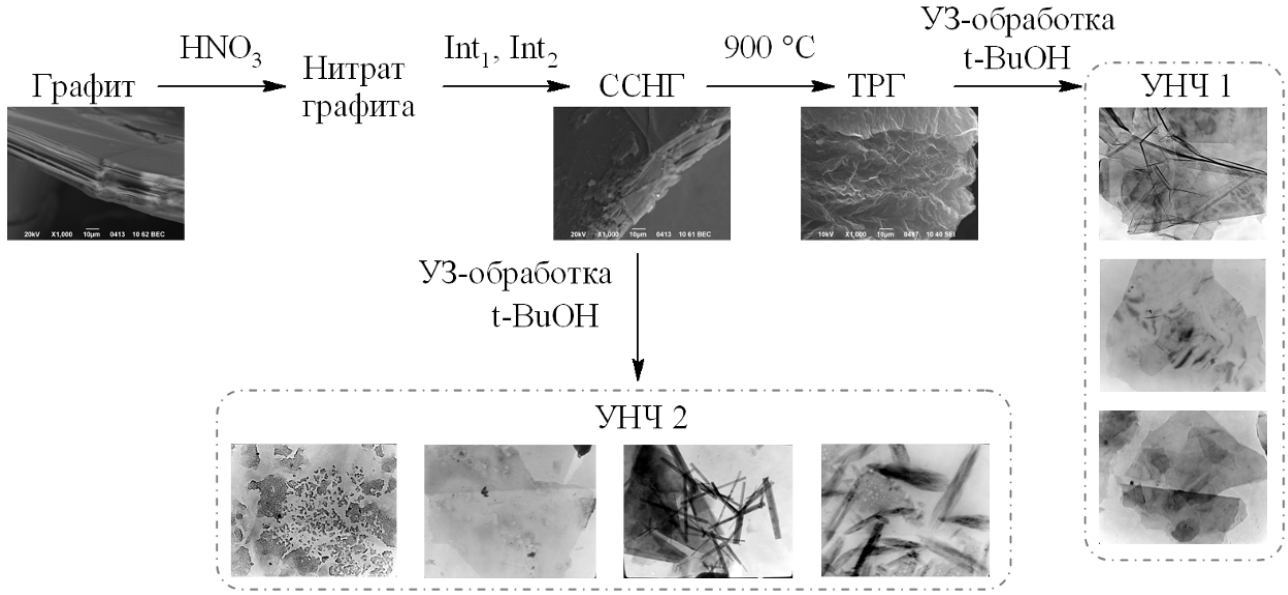
Ракша Е.В.[1], Давыдова А.А.[1], Берестнева Ю.В.[2],Глазунова В.А.[3], Сухов П.В.[1],Осколкова О.Н.[1], Гнатовская В.В.[1], Савоськин М.В.[1]

1. Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

2. Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук, Волгоград

3. Физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [1], а также терморасширенного графита (ТРГ) на их основе [2], осуществлен синтез ряда соинтеркалатов нитрата графита с уксусной кислотой и ее производными (ССНГ), получены образцы ТРГ на их основе, выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц (УНЧ), образующихся в результате жидкофазного расслоения ССНГ и ТРГ в спиртах при содействии ультразвука.



Показано, что в результате жидкофазного расслоения ССНГ в спиртах при содействии ультразвука дисперсия содержит углеродные наночастицы различной морфологии (малослойные графены, наносвитки, аморфные частицы), тогда как при расслоении ТРГ в аналогичных условиях образуются преимущественно малослойные графены.

Литература:

1. Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et. al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 324-331.

2. Ракша Е.В., Глазунова В.А., Осколкова О.Н. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2021. – Вып. 13. – С. 777-787.

Селективное окисление CO на Pt- и Pt-Co/ZSM-5, полученных на основе ацетатных комплексов платины

Ростовщикова Т.Н.[1], Кротова И.Н.[1], Удалова О.В.[2], Черкашина Н.В.[3], Столяров И.П.[3], Шилина М.И.[1]

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
2. ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва
3. ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

Селективное окисление CO в присутствии водорода (CO-PROX) используется при очистке водорода от примесей CO, необходимой для работы топливных элементов с протонообменными мембранами. Остро стоит вопрос сокращения содержания благородных металлов в составе катализаторов или их замены другими переходными металлами. В настоящей работе получены и протестированы в селективном окислении CO в избытке H_2 моно- и биметаллические катализаторы Pt- и Pt-Co/ZSM-5 с пониженным содержанием платины (≤ 0.2 масс.%). Pt-модифицированные цеолиты получали методом пропитки водородной формы цеолита (Si/Al=28) раствором ацетатного комплекса $Pt(CH_3COO)_{2,5}$, синтезированного по методике [1], в ледяной уксусной кислоте. По данным СЭМ и ПЭМ Pt на поверхности носителя после прокаливания катализатора при 200^{o}C распределена равномерно в виде высокодисперсных частиц размером около 2 нм. Такие катализаторы осуществляют окисление CO (1%CO, 1%O_2, 49%H_2, 49% He) с достаточно высокой эффективностью 89-95% при температуре 150^{0}C. Изменения в электронном состоянии платины при нанесении на поверхность цеолита и в условиях катализа проанализированы методом РФЭС. Спектры $Pt4f_{7/2}$ исходного катализатора включают две компоненты с величинами $E_{св}$ 74.3 эВ (состояние Pt в исходном комплексе) и 72,7 эВ (PtO), а в ходе катализа появляется новая компонента с $E_{св}$=71,4эВ, соответствующая появлению Pt^0. Однако предварительно восстановленные в токе водорода образцы оказались менее эффективны, на них 85% конверсия CO достигалась только при 170^{0}C. Дополнительное введение в состав катализатора 2.5% Co путем пропитки водным раствором ацетата кобальта, как описано [2], позволило достичь 100% конверсии CO уже при 70-90^{0}C. Полученные данные превосходят значения, достигаемые в аналогичных условиях на Pt-модифицированных цеолитах с большим содержанием платины, полученных другими методами. Обсуждаются причины улучшенных свойств полученных катализаторов и перспективы использования ацетатных комплексов платины в синтезе нанесенных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

1. N.V. Cherkashina, D.I. Kochubey, V.V. Kanazhevskiy et al. // Inorg. Chem. 2014, 53, 8397−8406.
2. Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O. // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 287.

Высокоспиновые трехъядерных комплексы на основе металлофталоцианинов и их аналогов

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Металлофталоцианины (MPc) давно применяются в качестве красителей. Однако, обладая рядом перспективных свойств, данные соединения все чаще интересуют исследователей в качестве компонентов для создания различных наукоемких объектов. Структура и свойства MPc могут быть изменены различными способами (например, заменой атома металла-комплексообразователя или координацией различных аксиальных лигандов на этот атом). Это позволяет направленно настраивать свойства комплексов на основе фталоцианинов и их аналогов, а также позволяет получать различные ансабли с перспективными оптическими и магнитными свойствами.

В ходе данной работы нами получены цианированные формы фталоцианинов марганца (II) и железа (II), а также гексадекахлорфталоцианина железа (II). За счет координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенилов) гадолиния(III) и неодима(III) на циано-группы синтезирован ряд трехъядерных комплексов. Все соединения получены в виде кристаллов. Установлена их структура, изучены оптические и магнитные свойства.

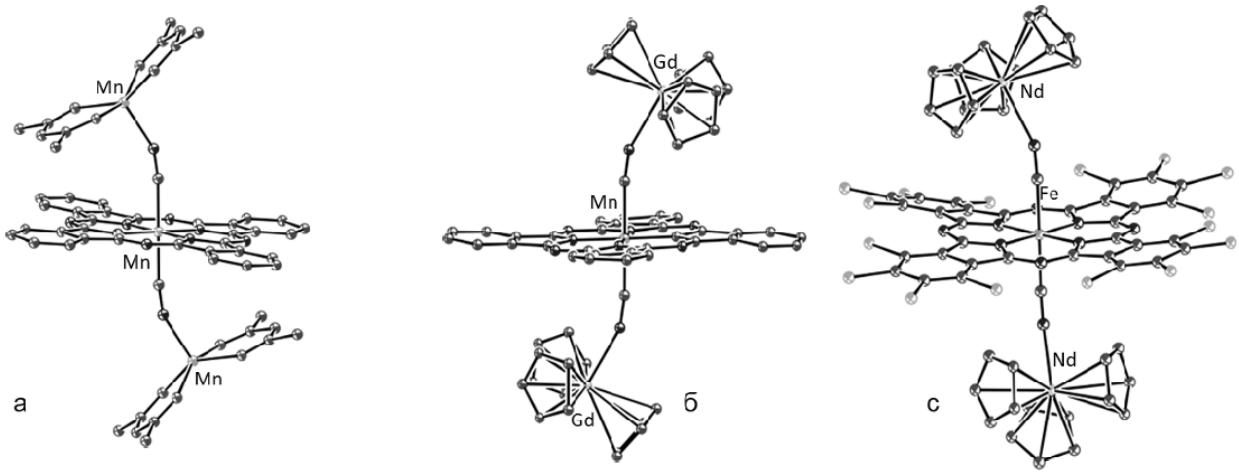


Рис.1. Молекулярная структура: (а) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc\cdot(Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-}$; (б) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc\cdot(Cp_3Gd^{III})_2\}^{2-}$; (с) дианиона $\{Fe^{II}(CN)_2(PcCl_{16})\cdot(Cp_3Nd^{III})_2\}^{2-}$.

Установлено, что комплекс $\{Cryptand(K^+)\}_2\{Mn^{II}(CN)_2Pc\cdot(Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-}\cdot 5C_6H_4Cl_2$ переходит в высокоспиновое (S=9/2) состояние благодаря наличию в системе трех атомов марганца в разном спиновом состоянии (S=5/2 и S=1/2).

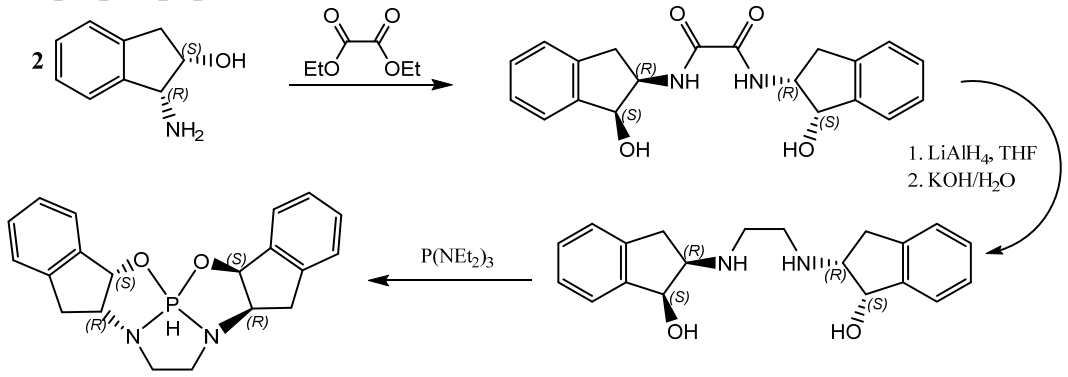
Комплексы фталоцианинов получены и исследованы при финансовой поддержке РНФ № 21-13-00221. Соединения замещенных фталоцианинов получены и исследованы при поддержке проекта РНФ № 21-73-10207.

Синтез и применение нового гидрофосфорана как протолиганда в Pd-катализируемом аллильном замещении.

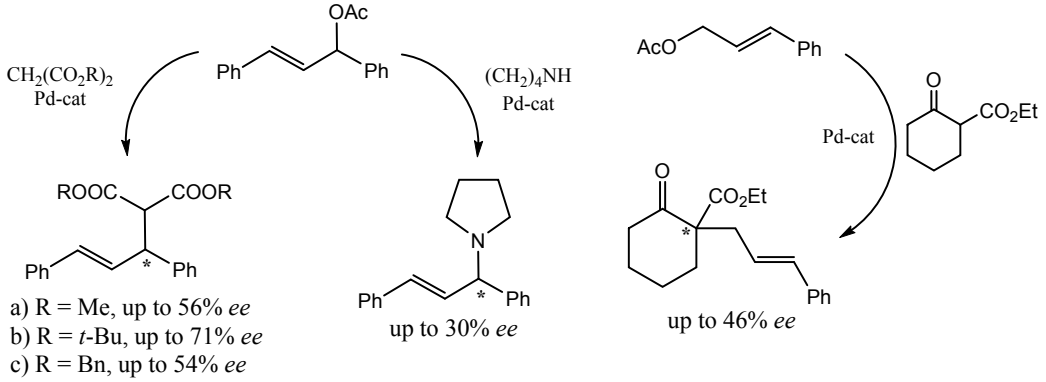
Рудь Е.С., Луканьков А.И.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Гидрофосфораны – хорошо известный класс фосфорорганических соединений, характеризующийся легкостью получения из доступных прекурсоров. Гидрофосфораны обладают интересными стереохимическими свойствами, демонстрируя уникальное координационное поведение. На первый взгляд, они не имеют потенциальных донорных центров, так как атом фосфора не обладает неподеленной электронной парой, а неподеленные электронные пары атомов азота и кислорода участвуют в p,π-d,π связывании с d-орбиталями атома фосфора. И тем не менее гидрофосфораны наиболее вариабельные фосфорорганические протолиганды, так как они способны действовать как P-, N-, P,N-, P,O- и N,N-лиганды в процессе комплексообразования. Примечательно, что каталитические способности этого интересного класса соединений фосфора(V) до сих пор не исследованы, а в литературе известен только один пример использования гидрофосфоранов в асимметрическом катализе.

Фосфорилированием диаминдиола гексаэтилтриамидом фосфора получен новый гидрофосфоран:



Он протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с участием диметилмалоната, дибензилмалоната, ди-*трет*-бутилмалоната и пирролидина, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом.



Изучение фотоизомеризации 1,2-ди(4-пиридил)этилена методами ЯМР и УФ спектроскопии и квантово-химического моделирования

Шайдуллина А.Ф.[1], Савостина Л.И.[1, 2], Туранов А.Н.[2]

1. Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики, Казань

2. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Детальное изучение процессов изомеризациифотопереключающихся молекул необходимо ввиду их широкого применения в нелинейнойоптике,запоминающих устройствах,в молекулярных машинах и наноустройствах.Механизм фотопереключения таких молекул обычно состоит в переходе из одной конформации в другую при облучении УФ светом. Наличие у молекулы 1,2-ди(4-пиридил)этилен (DPE) двойной C=C связи обуславливает возможность его *трасн-цис*фотоизомеризации.

Было показано, что процесс *транс-цис* изомеризации лиганда DPE происходитпри облучении его УФ светом с длиной волны λ = 365 нм. Были проведены ЯМР исследования в растворе дейтерированного ацетона и записаны УФ спектры в растворе ацетонитрила.

При облучении DPE в ацетонитриле в УФ спектрах наблюдается максимум при λ = 290 нм, что соответствует *транс*-изомеру, с увеличением времени облученияпроисходит уменьшение интенсивности полосы поглощения, что соответствует переходу в*цис*-изомер. Также в УФ спектрах появляется полоса поглощения, соответствующая циклической структуре DPE на длине волны λ = 248 нм (рис. 1).

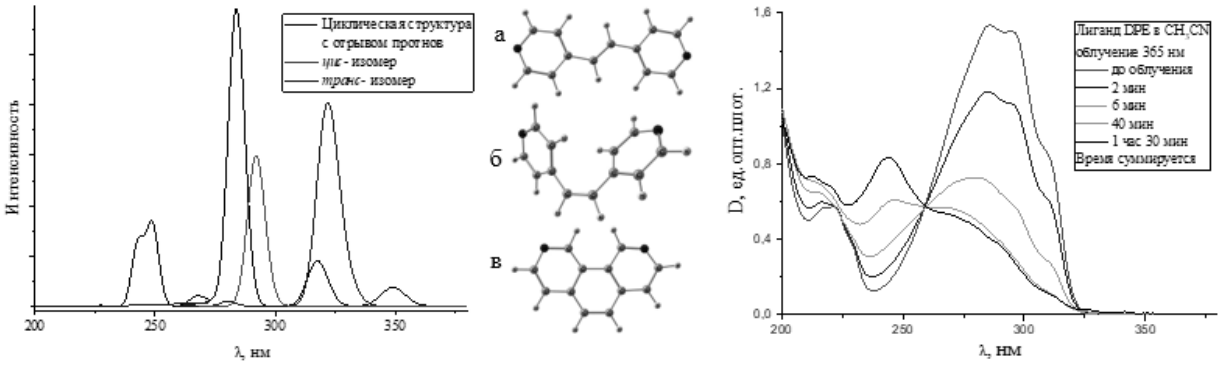


Рисунок 1. Расчетные и экспериментальные спектры поглощения DPE (а-транс-изомер, б-цис-изомер, в-циклическая структура)

Экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами методом DFT в программном пакете ORCA [1]. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрических.

Влияние водорода на окисление метана пероксидом водорода in situ в присутствии тиолатных кластеров золота в мягких условиях

Голованова С.А. [1], *Садков А.П.* [1], *Шестаков А.Ф.* [1,2]

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Низкотемпературное жидкофазное окисление метана в метанол пероксидом водорода, синтезированным из водорода и кислорода in situ, с участием наночастиц золота в качестве катализатора активно изучается, так как этот способ удовлетворил бы современным экономическим и экологическим требованиям. Нами изучено гидроксилирование метана в присутствии нанокластеров золота, стабилизированных глутатионом, в зависимости от парциального давления водорода (P_{H2}) в составе газовой фазы водород-воздух-метан в мягких условиях (70^0 С, в водной среде) в течение 6 часов.

При окислении CH_4 водородно-воздушной смесью с соотношением H_2 и O_2 1:1 образуются как H_2O_2 так и CH_3OOH, CH_3OH, CH_2O (рис.1). С ростом P_{H2} увеличивается образование H_2O_2, но его количество при 1 атм, 2,5 атм водорода меньше чем при прямом синтезе без алкана, в 2 раза и в 1,5 раза, соответственно и только при 5 атм водорода достигает этого значения (рис.1а).

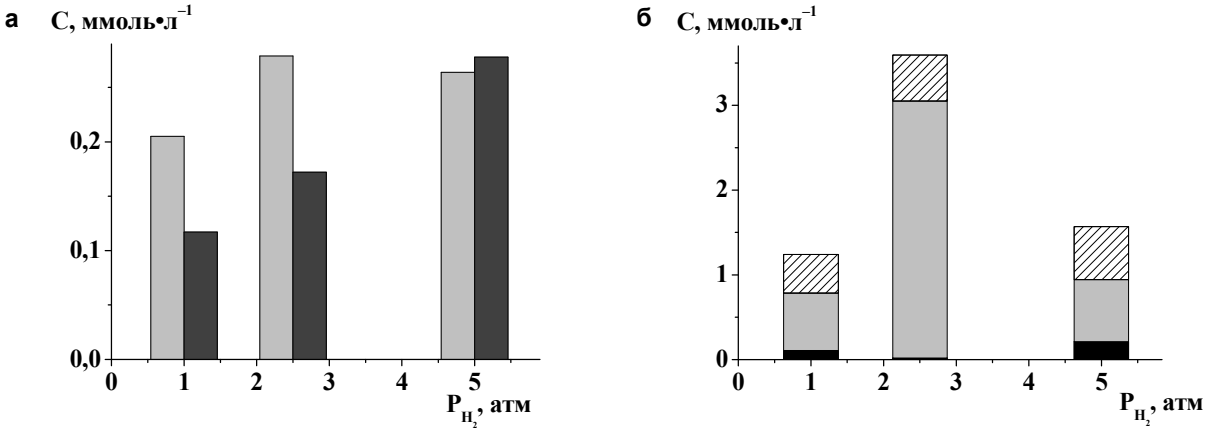


Рис.1. Влияние парциального давления водорода на химические процессы, катализируемые НК Au: а) Сравнение количества H_2O_2, синтезированного за 6 ч в ходе прямого синтеза (■) и в процессе активации метана (■). б) Сравнение количества окисленных продуктов метана за 6 ч: метилгидропероксида (■), метанола (■), формальдегида (□).

При соотношении H_2 / воздух - 2,5/5 улучшается селективность по метанолу, и выход этого продукта в 4 раза больше, чем при других экспериментальных условиях (рис.1б). Более высокое значение P_{H2} (5 атм) вызывало уменьшение накопления спирта и увеличение концентрации метилгидропероксида и формальдегида.

Таким образом, при исследовании окисления метана H_2O_2 in situ, в заданных параметрах, показано, что эффективность Au-катализатора зависит от содержания водорода. Использование его низких концентраций, как и

высоких, в газовой фазе приводит к уменьшению производительности системы. Увеличение образования пероксида водорода не является обязательной предпосылкой для получения высоких выходов метанола.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119071190045-0).

Терполимеризация пропиленоксида, диоксида углерода и триметиленкарбоната в сверхкритическом диоксиде углерода.

Нысенко З.Н.[1], Саид-Галиев Э.Е.[1], Бузин М.И.[2], Никифорова Г.Г.[2], Ильин М.М.[1], Глазков А.А.[1], Беляев Г.А[1], Сахаров А.М.[1]

1. ИОХ РАН, г. Москва
2. ИНЭОС РАН, г. Москва

Алифатические поликарбонаты привлекают все большее внимание благодаря их способности к биодеградации, биосовместимости и низкой токсичности. В отличие от полиэфиров в процессе их деградации не образуется кислых продуктов. Наиболее востребован из алифатических поликарбонатов полипропиленкарбонат (ППК), перспективный для широкого практического применения, в том числе и в медицинской технике. Однако возможности его применения в ряде областей ограничены его термическими и механическими характеристиками. В настоящее время активно развиваются исследования по модификации ППК с целью расширения сферы его практического применения.

В данной работе с целью увеличения диапазона указанных характеристик исследовалась возможность введения в цепь ППК звеньев триметиленкарбоната (ТМК) терполимеризацией пропиленоксида (ПО), CO_2 и ТМК. Терполимеризацию проводили в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) в отсутствие специально введенного органического растворителя. В качестве катализатора использовали адипинат цинка. Было найдено, что продуктами терполимеризации являются высокомолекулярные аморфные терполимеры состоящие из блоков пропиленкарбоната и ТМК. Исследовано влияние условий реакции на состав, молекулярно-массовые и термические характеристики терполимеров. На основании исследований по сополимеризации ПО и ТМК в отсутствие CO_2 и по влиянию СК CO_2 на гомополимеризацию ТМК было сделано предположение о том, что CO_2 в процессе терполимеризации замедляет скорость образования последовательностей звеньев ТМК в полимерной цепи, что делает ее сопоставимой со скоростью образования последовательностей звеньев ПК и способствует синтезу терполимеров различного состава. Предложен возможный механизм терполимеризации.

Диссоциативные распады отрицательных ионов хлорсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий

Сафронов А.М., Пшеничнюк С.А., Таюпов М.М., Маркова А.В., Поглазов К.Ю.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата медленных (0-15 эВ) электронов исследованы хлорсодержащие молекулы, включая триклокарбан. Данное соединение используется в качестве противомикробного и противогрибкового соединения с 1960-х годов [1], и обычно встречается в средствах личной гигиены как, например, в лосьонах, дезодорантах, зубной пасте, а также и в пластике [2]. В 2017 году использование триклокарбана и ряда других распространенных антибактериальных препаратов было запрещено по причине их сомнительной безопасности и эффективности по сравнению с обычным мылом и водой [1].

Измерения проводились при температуре ячейки столкновений равной 160℃. Анализ каналов распада отрицательных молекулярных ионов на стабильные фрагменты, проведенный с использованием квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов и соответствующих им нейтральных фрагментов. Наиболее интенсивными в спектрах являются отрицательные ионы M^- и $[M–HCl]^-$. Наблюдаются также и метастабильные анионы, соответствующие медленному (микросекунды) распаду ОМИ с выбросом нейтральной молекулы соляной кислоты.

Методом CAM-B3LYP/6-311+G(d) проведены теоретические оценки величины сродства молекулы триклокарбана к электрону как разности полных энергий нейтральной молекулы и анион радикала. Сделаны выводы об использовании результатов данной работы в междисциплинарных исследованиях.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

[1]. Yun, H., Liang, B., Kong, D., Li, X., & Wang, A. (2020). Fate, risk and removal of triclocarban: A critical review. Journal of Hazardous Materials, 387, 121944.
[2]. Brausch John; Rand Gary (2011). "A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity". Chemosphere. 82 (11): 1518–1532. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.11.018

Адсорбционное поведение кукурбит[n]урилов (CB6 и CB7) в присутствии катиона стронция

Свиридова Л.Н.[1], Стенина Е.В.[1], Стенин В.Ф.[2]

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
2. МЦАИ РАН, Москва

В цикле наших предшествующих работ проведено систематическое исследование адсорбции макроциклических кавитандов кукурбит[n]урилов (n = 5,6,7,8) в растворах солей однозарядных катионов (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+). Цель настоящей работы - изучение адсорбционного поведения кукурбит[n]урилов (CB6 и CB7) в присутствии двухзарядного катиона Sr^{2+}. Методом измерения дифференциальной емкости электрода C в зависимости от потенциала E изучена адсорбция из растворов 0.05M $Sr(NO_3)_2$ в присутствии CB6 и CB7 в концентрации $2.5*10^{-4}$ M – 10^{-5} M на модельном ртутном электроде. Как и в системах с однозарядными катионами, зафиксирована широкая область (≈ 2 В) адсорбции с двумя участками I и II, отвечающими образованию адсорбционных слоев с различной структурой при отрицательных и положительных зарядах электрода. Это обусловлено формированием положительно заряженных супрамолекулярных комплексов с неорганическими катионами $CBn*Me^{n+}$, на что указывает значительное расширение области адсорбции при отрицательных зарядах электрода по сравнению с нейтральными ПАОВ. Показано, что характер *C,E*- зависимостей в области I практически одинаков для комплексов CB6 и CB7 с однозарядными катионами и в присутствии двухзарядного катиона Sr^{2+}.

При переходе к положительным зарядам q поверхности электрода электростатический фактор препятствует адсорбции положительно заряженных частиц. Однако экспериментально адсорбция фиксируется и при $q>0$, что может быть обусловлено трансформацией сформированного при $q<0$ адсорбционного слоя с постепенным включением в него частиц свободного CB_n, концентрация которого определяется прочностью комплексов $CBn*Me^{n+}$. Наиболее существенными факторами, определяющими структуру адсорбционного слоя при $q>0$, являются природа CBn и катиона. На это указывает существенно различный характер *C,E*- зависимостей в области II для различных CBn и катионов.

Новые подходы к синтезу многофункциональных пористых металлоорганических материалов на основе ионов никеля

Серомлянова К.А[1], Маркова Е.Б, Анистратов Н.А., Муштаков А.Г., Курочкин А.В., Чередниченко А.Г.
Российский университет дружбы народов, Москва.

Современное производство по большей части нельзя назвать безотходным. Вредные вещества, образовавшиеся в результате какого-либо техногенного процесса, так или иначе попадают в окружающую среду, нанося тяжелый ущерб почве, атмосфере, экосистеме и, конечно, человеку. В последнее время все более актуальными становятся идеи внедрения зеленой энергетики.

Все больше и больше уделяется внимание ученых на получение новых пористых материалов, которые способны сорбировать большое количество молекул, разделять смеси газов, очищать жидкости.

Образец AMN-1 был получен несольвотермальным методом синтеза. Навеску $Ni(NO_3)_2$ массой 1,379 г растворили в 20 мл дистиллированной воды. Навески H_3BTC массой 1,000 г и NaOH массой 0,587 г растворили в 60 мл дистиллированной воды.

Дифрактограмма полученного образца AMN-1 представлена на рисунке 1. Полученные образцы представляют собой однофазные системы с сформированной кристаллической решеткой, при этом удельная поверхность полученного металлоорганического каркаса составляет 1500м^2/г.

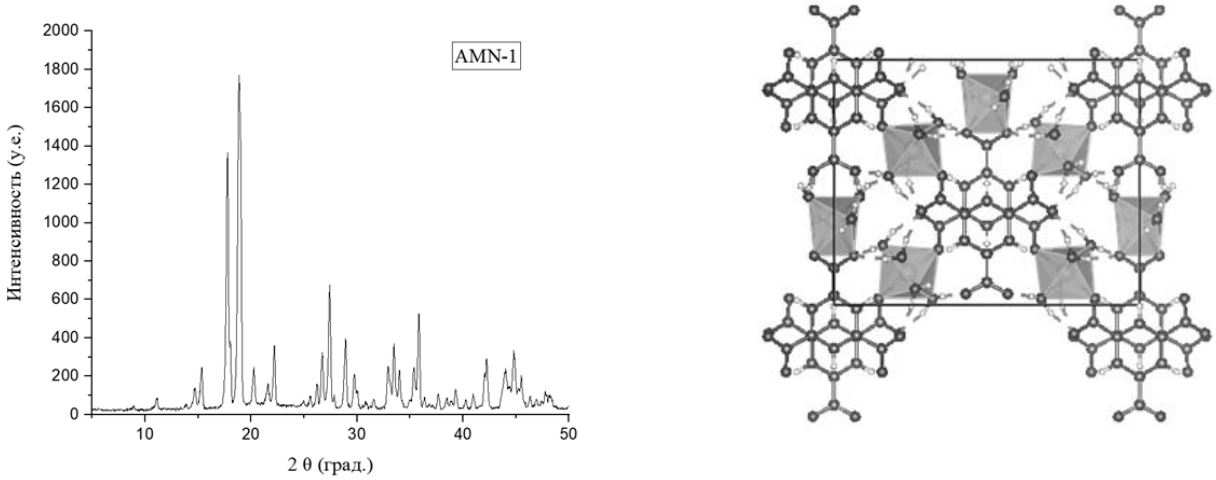


Рисунок 1. Формирование структуры AMN-1.

Установлено, что параметры элементарной ячейки следующие: a = 17.48 Å, b = 12.96 Å, c = 6.56 Å, α = 90°, β = 112,04°, γ = 90°, V = 1377.77 Å^3.

Диады фуллерен[60]-(цианиновый краситель) с поглощением в ближней ИК области спектра как агенты для фототераностики

Сизов Л.Р.[1], Ревина Д.В.[1,2], Рыбкин А.Ю.[1], Козлов А.В.[1], Горячев Н.С.[1,2]
1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

В настоящий момент активно развивается метод фототераностики – комбинации фотодинамической терапии (ФДТ), эффективного неинвазивного метода лечения онкологических заболеваний, и метода флуоресцентной диагностики. Введенный внутрь организма препарат-фотосенсибилизатор (ФС) при возбуждении светом генерирует высокотоксичные активные формы кислорода. Комбинацией локального облучения опухоли и избирательного накопления ФС достигается высокая селективность действия ФДТ, а наличие выраженного сигнала флуоресценции позволяет четко определять локализацию и границы опухоли. Сейчас ведется активный поиск эффективных препаратов для ФДТ, и с этой точки зрения особый интерес представляют структуры фуллерен-краситель [1].

Нами был синтезирован ряд структур, в которых монозамещенное производное фуллерена C_{60} было соединено линкером с различными производными цианинового красителя IR-780, обладающими выраженным поглощением в красной и ближней ИК областях спектра. Примененные в настоящей работе методы синтеза [2] могут быть использованы для присоединения практически любого цианинового красителя к производному фуллерена, имеющему карбоксильную группу.

Во всех полученных диадах сфероид фуллерена практически не взаимодействует с красителем, что выражается в отсутствии генерации диадами активных форм кислорода, отсутствием разницы между темновой и световой токсичностью, и крайне слабым тушением флуоресценции красителя в составе данных диад. Обычно фуллерен выступает крайне эффективным тушителем флуоресценции, что существенно затрудняет использование метода флуоресцентной диагностики для анализа биологической активности производных фуллерена.

Таким образом, полученные диады C_{60}-(цианиновый краситель) представляют интерес как средства клеточной визуализации, а также для оценки биологической активности различных структур на основе фуллеренов.

Исследования выполнены в рамках госзадания (номер госрегистрации А19-119112590105-7), при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-74-00107) и гранта Президента (МК-4079.2021.1.4).

1. Rybkin A.Y. et al // Dye. Pigment. 2019. Vol. 160. P.457–466.
2. Kozlov A.V. et al // Mendeleev Commun. 2021. Vol.31 №6. P. 807–809.

Связь стоксового сдвига с параметром ассиметрии в возбужденных октупольных молекулах

Сипливый Н.Б, Иванов А.И.
ФГАОУ «ВолГУ», Волгоград

Симметричные квадрупольные и октупольные молекулы с одинаковыми донорно-акцепторными группами имеют нулевой дипольный момент в основном состоянии. Спектры оптического поглощения таких молекул слабо зависят от полярности растворителя, однако спектры флуоресценции при этом показывают заметный сольватохромный сдвиг. Такое поведение можно объяснить неравномерным распределением заряда между донорными или акцепторными группами в возбужденном состоянии. Это означает, что в возбужденном состоянии таких молекул происходит нарушение симметрии переносом заряда.

Обнаружить нарушение симметрии также возможно методоми нестационарной ИК спектроскопии. Было обнаружено, что в франк-кондоновском состоянии наблюдается только одна полоса характеристического поглощения C≡N групп. В процессе релаксации возбужденной молекулы появляется вторая полоса поглощения на временах релаксации растворителя порядка нескольких пикосекунд. Считается что величина расщепления этих полос коррелирует со степенью нарушения симметрии.

Исследования молекул, в которых происходит нарушение симметрии открывает возможность создания методов управляемого формирования ассиметричных состояний. Понимание физики этих процессов очень важно для решения проблем современного ассиметричного органического синтеза и ассиметричного катализа.

В данной работе представлена теория нарушения симметрии в октупольных молекулах, которая является расширением двухуровневой модели. Получено аналитическое решение задачи, найдена связь степени нарушения симметрии с параметрами молекулы и уточнены механизмы взаимодействия молекулярной системы с полярной окружающей средой. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными для зависимости стоксового сдвига от полярности растворителя.

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

Окислительный крекинг пропан-этиленовых смесей

Старостин А.Д.[1,2,3], *Озерский А.В.*[2,3], *Никитин А.В.*[2,3]
1. МГУ имени М.В. Ломоносова,Москва, Россия
2. ИПХФРАН,Черноголовка, Россия
3. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

Пропан является одним из основных компонентов попутного нефтяного газа (ПНГ). Ежегодно в России порядка 20-25% ПНГ сжигается на факелах, что является источником загрязнения окружающей среды, при этом сгорает ценное углеводородсодержащее нефтехимическое сырье[1].

Технологии на базе селективногогазофазного окислительного крекинга могут стать перспективным способом переработки попутных нефтяных газов, с помощью которых можно получать смеси водорода, CO, и этилена. Далее продукты оксикрекинга могут направляться на последующие каталитические стадии гидроформилирования и карбонилирования. При наличии ряда экспериментальных данных, исследования по влиянию олефинов на оксикрекинг пропана на данный момент все еще отсутствуют[2].

Проведенные экспериментальные исследования для газовой фазы показали, что основными продуктами совместного окислительного крекинга смеси пропана и этилена являются водород, CO, метан и этилен. При повышении температуры процесса дополнительно образуются CO_2, пропилен и этан, а также дивинил и бутилены. Реакционная способность пропана по сравнению с этиленом выше при их совместном окислительном крекинге. Однако этилен в процессе глубоко окисления на поверхности реактора активнее пропана. В результате образования дивинила и бутиленов, возможно наличие влияния процессов сопряжения между пропаном и этиленом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых - кандидатов наук МК-5425.2021.4

Литература

1.Захаров И. В. Технология утилизации попутного нефтяного газа с использованием отводящих факельных газов // Газовая промышленность. 2018. № 3 (765). С. 60–66.
2.Озерский А.В., Зимин Я.С., Комаров И.К., СедовИ.В., Фокин И.Г., Никитин А.В. Окислительный крекинг нефтезаводских газов // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1688 – 1694.

Полимер-полимерные композиции на основе СВМПЭ, синтезированные в одностадийной полимеризации этилена в присутствии бинарной каталитической системы

Старчак Е.Е., Гостев С.С., Ушакова Т.М., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Цель настоящей работы – модификация технологических и эксплуатационных характеристик сверх высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) путем введения в него добавок ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ) непосредственно в процессе синтеза. Полимер-полимерные композиции (ППК) на основе СВМПЭ с Mw=1000кг/моль и НМПЭ с Mw=48 кг/моль были получены в одностадийной полимеризации этилена на бинарной каталитической системе. В состав бинарной системы входил металлоценовый $Me_2SiInd_2ZrCl_2$/МАО катализатор, который отвечал за формирование фракции СВМПЭ, и постметаллоценовый катализатор – $((CH_3)_3C_6H_2NCCH_3)_2C_5H_3N]FeCl_2$/МАО, в присутствии которого образуется фракция НМПЭ. Содержание НМПЭ в ППК изменяли от 6 до 30 масс. %. Изучены морфология и физико-механические свойства полученных полимерных материалов в зависимости от содержания НМПЭ в композициях. Методом ДСК показано наличие в материале единой кристаллической фазы, определены температуры плавления и степени кристалличности изученных материалов. Увеличение в ППК доли НМПЭ, обладающего высокой степенью кристалличности α=84 % приводит к увеличению кристалличности материалов. Кристалличность СВМПЭ составляет 53 %, а его композиции с 22 и 30 масс. % НМПЭ имеют кристалличность соответственно 73 и 74,6 %. Изучение морфологии насцентных частиц композиций СВМПЭ/НМПЭ с использованием метода СЭМ получены данные, подтверждающие равномерное распределение фракций в материале. Деформационно-прочностные и динамические механические свойства СВМПЭ/НМПЭ зависят от процентного содержания в них фракции НМПЭ. Все синтезированные ППК имели высокие деформационно-прочностные свойства. Равномерное распределения фракции СВМПЭ в матрице НМПЭ обеспечило также повышение текучести материала. Если немодифицированный СВМПЭ, не течет даже при нагрузке 21,6 кг, то в случае композиции СВМПЭ/НМПЭ, с 30 масс. % НМПЭ, синтезированной на тандем-катализаторе, наблюдалось сочетание высокого значения ПТР (0.11 г/10 мин при 5 кг) с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Гос. Задания № темы 0082-2019-0004

Использование машинного обучения для прогнозирования структуры и энергии субнаноразмерных кластеров магния

Стешин И.С., Авдошин А.А., Разуваев А.Г., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Наночастицы (НЧ) и субнаноразмерные кластеры металлов являются катализаторами многих важных химических процессов, включая высокоселективный органический синтез, утилизацию выхлопных газов и производство возобновляемых видов топлива. При низкой нуклеарности (n < 150) свойства НЧ сильно зависят от их структуры и формы. Это является серьезной проблемой для теоретического предсказания структуры, физико-химических свойств и реакционной способности НЧ.

Современные методы квантовой химии в этом диапазоне нуклеарностей приводят к высокими вычислительным затратам, а существующие классические эмпирические парные и металлические потенциалы (Леннарда-Джонса, Гупты, Саттона-Чена, EAM и др.) не в состоянии точно воспроизвести структуру глобальных минимумов НЧ и энергетическое распределение их локальных минимумов.

Более гибкие возможности предоставляют потенциалы на основе нейронной сети (НС). В настоящей работе был построен нейросетевой потенциал (НП) для предсказания структуры и энергий кластеров Mg_n (n > 30). В зависимости от нуклеарности кластера НП должен описывать различные атомные среды. Входными данными для НС являются предложенные ранее функции симметрии [1, 2], которые позволяют описывать положение каждого атома функциями, не зависящими от системы координат. Далее НП был использован для глобальной оптимизации кластеров магния, отбора нескольких наилучших кандидатов (предсказанных НС) с наименьшей энергией и проведен квантово-химический расчет для уточнения энергии полученных структур.

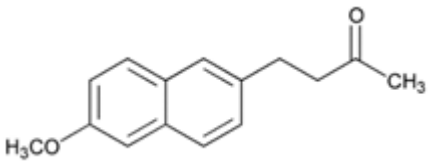
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282*)*

[1] Behler J. JCP, 2011, 134, 074106
[2] Behler Int. J. Quant. Chem. 115 (2015) 1032–1050,

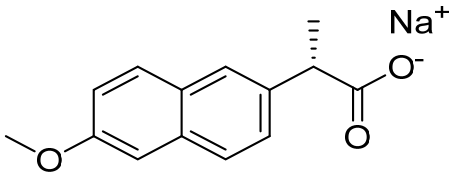
Исследование фотохимии и фотофизики набуметона и напроксена в структурно-организованных водных средах

Сультимова Н.Б., Левин П.П.
ИБХФ РАН

Были изучены фотохимия, растворимость, распределение между двумя фазами и структурные свойства нестероидных противовоспалительных препаратов набуметона (NB) и напроксена (NP) в водном растворе мицелл додецилсульфата натрия (SDS), бета-циклодекстрина (CD) и сывороточного альбумина быка (BSA).



NB



NP

Эти препараты широко используются как в медицине, так и в ветеринарии и отличаются от других препаратов этого класса сравнительно меньшими побочными эффектами. Интерес к их фотохимии связан с тем, что они являются фотосенсибилизаторами и существует вероятность канцерогенных эффектов, возникающих в условиях достаточно сильного ультрафиолетового освещения. В связи с этим представляет интерес изучение их фотохимии в модельных биохимических средах. NB и NP в водных растворах полностью локализуются в мицеллярной фазе SDS, а также в полости CD и в гидрофобных карманах BSA что наглядно проявляется в многократном увеличении растворимости (более чем на порядок) и в существенном (вплоть до 7 раз в случае CD) возрастании квантового выхода флуоресценции.

Методом наносекундного лазерного фотолиза зарегистрированы спектры поглощения и кинетика гибели промежуточных продуктов фотолиза NB и NP в перечисленных выше структурно-организованных водных средах (рис. 1). В SDS и CD зарегистрировано образование гидратированных электронов и триплетных электронно-возбужденных состояний, которые эффективно реагируют с молекулярным кислородом с образованием активных форм кислорода, способных повреждать живые ткани. При этом триплетные состояния образуются с квантовым выходом, существенно превышающим тот, что наблюдается в обычном водном растворе.

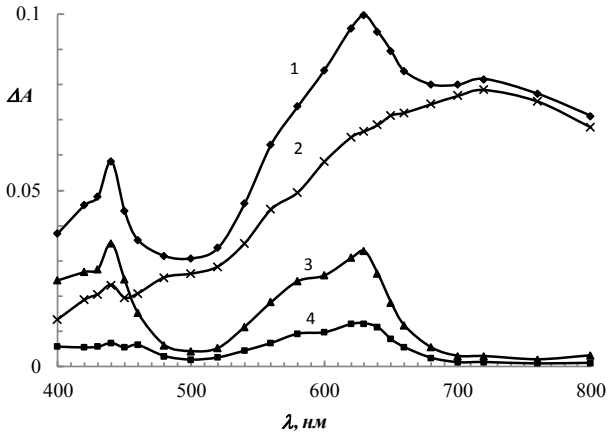


Рис. 1. *UV-vis спектры поглощения промежуточных продуктов (А – оптическая плотность), зарегистрированных методом наносекундного лазерного фотолиза обескислороженных водных растворов NB (1 mM) в присутствии SDS (0.2 M) через различные времена после лазерной вспышки (337 нм, 1 мДж): 1 – через 0.05 мкс (суперпозиция спектров триплетного состояния, гидратированного электрона и катион-радикала), 3 - через 5 мкс (суперпозиция спектров триплетного состояния и катион-радикала) и 4 – через 1000 мкс (спектр катион-радикала) (спектр 2 демонстрирует спектр наиболее короткоживущего промежуточного продукта – гидратированного электрона, полученного путем вычитания спектра 3 из спектра 1).*

В случае BSA при фотовозбуждении наблюдается только очень долгоживущее триплетное состояние, которое только частично реагирует с молекулярным кислородом. Кинетика гибели триплетных состояний и молекулярное квантово-химическое моделирование предполагают, что NB и NP локализуются в BSA с равной вероятностью в двух гидрофобных карманах, которые, хотя и отличаются своими свойствами и реакционной способностью, экранируют NB и NP от кислорода и препятствуют фотоионизации. Водные растворы BSA представляются наиболее привлекательной средой для хранения препаратов и с точки зрения фототоксичности.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают существенное различие в фотохимическом поведении лекарственных препаратов в организованных водных растворах по сравнению с таковым в однородных жидкостях. Исследование флуоресценции показало, что реагенты локализованы в органической относительно гидрофобной фазе. В этом случае важными особенностями являются защита реагентов от фоторазложения и изменение его механизма. Квантовый выход фотодеградации в организованной системе меньше, чем в однородных растворителях, включая воду. Более того, анализ предполагает различную природу конечныхфотопродуктов, таких, например, как димеры. Кинетика гибели и эффективность образования промежуточных продуктов, изученных методом ноносекундного лазерного фотолиза, в организованной среде принципиальным образом отличаются от таковых в однородных растворах. Первичные процессы после фотовозбуждения лекарств в организованных средах демонстрируют регенерацию реагентов за счет их изоляции и защиты в местах локализации.

Формирование с использованием прямой струйной 3Д-печати и исследование микроструктуры анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов на основе композиций NiO/CGO и NiO/YSZ

Титков А.И.[1], Мальбахова И.А.[1], Асмедьянова А.Д.[1,2], Багишев А.С.[1], Воробьев А.М.[1], Борисенко Т.А.[1]

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

В последнее десятилетие активно развиваются технологии 3Д-печати различных электрохимических устройств, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), позволяющие сократить количество технологических стадий производства, увеличить коэффициент использования материала, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия.

Целью данной работы являлось послойное формирование и исследование анодов ТОТЭ планарной геометрии на основе композитов NiO/ZrO_2-10%Y_2O_3 и $NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ с применением гибридного метода прямой струйной 3Д-печати с последующей селективной лазерной обработкой, интегрированной в 3D-принтер [1]. Была изготовлена и охарактеризована серия анодных паст для печати; исследовано влияние органических наполнителей и параметров механохимической обработки на характеристики пасты (вязкость, распределение частиц по размерам, стабильность). Исследовано влияние параметров печати (скорость, давление, диаметр сопла дозирующего устройства), лазерной пост-обработки (скорость обработки и мощность лазерного излучения) и термической обработки на микроструктуру, пористость и электропроводность анода. Установлено, что использование метода струйной 3Д-печати позволяет получить анодные заготовки с контролируемой пористостью и размерами пор, а лазерная обработка на этапе формирования образца позволяет существенно увеличить пористость, уменьшить усадку при спекании и увеличить электропроводность образцов.

Работа с анодными материалами NiO/YSZ выполнена в рамках гранта РНФ (No. 21-79-30051), работа с материалами NiO/CGO выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

Литература

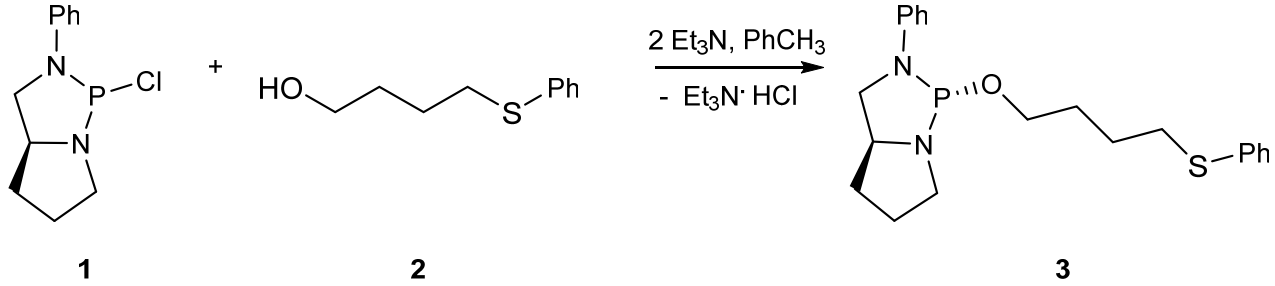
1. A.Bagishev, A. Titkov, A. Vorobyev, T. Borisenko, V. Bessmeltsev, D. Katasonov and A.Nemudry. // MATEC Web of Conferences. 2021.

Новый диамидофосфитный лиганд в Pd-катализируемых асимметрических превращениях

Трунина В.М.[1], Новиков И.М.[1], Ширяев А.А.[2]

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань
2. Тюменский государственный университет, г. Тюмень.

При взаимодействии хлордиамидофосфита **1** с гидроксисодержащим тиоэфиром **2** синтезирован диамидофосфит **3** (Схема 1). Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР $^{31}P\{^1H\}$, ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.



1 **2** **3**

Схема 1.

Новый лиганд успешно использован в качестве асимметрического индуктора в Pd-катализируемых реакциях (предкатализатор – $[Pd(allyl)Cl]_2$) (Схема 2).

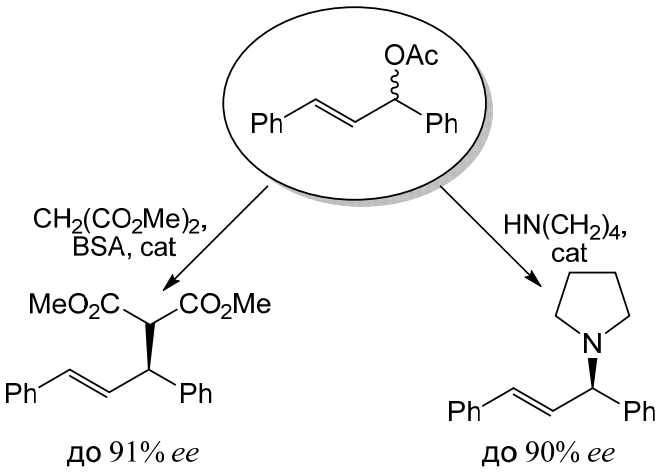


Схема 2.

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

Формирование ультрафильтрационных высокотемпературных, коррозионностойких, механически прочных керамических мембран с использованием метода СВС.

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

Процессы мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования веществ, осуществляются путем фильтрования жидкости под действием разности давлений до и после мембраны [1]. В настоящее время актуальным направлением является повышение эффективности установок ультрафильтрации. Размер пор ультрафильтрационных мембран варьируется от 10 до 100 нм т.е. меньше частиц, бактерий и вирусов, от которых производится очистка жидкости.

Чаще всего в промышленных и муниципальных установках ультрафильтрации используются стеклянные мембраны с размером пор порядка 20 нм. Они имеют существенные недостатки: трудоёмкость изготовления, малую удельную поверхность и др.

Большинство этих недостатков отсутствует у фильтров из пористых керамических материалов. Особым преимуществом таких фильтров является возможность их регенерирования путем термообработки или промывки кислотами либо другими растворителями. Однако изготовление керамики с высокой и особенно сверхвысокой пористостью для ультрафильтрационных мембран требует применения специальных приемов и процессов, таких как СВС.

Данная работа посвящена синтезу ультрафильтрационных, высокотемпературных, механически прочных структур в процессах СВС на основе карбида кремния и получение из них эффективных мембран. Ультрадисперсный порошок карбида кремния был приготовлен методом СВС. Полученные образцы карбида кремния имели следующие характеристики: открытая пористость, 58%, величина пор до 50 нм, предел прочности при изгибе, 29 МПа, газопроницаемость 1,19 мкм^2. Созданные мембраны ультрафильтрации эффективно очищают воду от частиц, бактерий и вирусов, размеры которых превышают размеры пор мембраны, а также интенсифицирует протекание таких реакций как разложение метанола в синтез-газ, окисление CO и окислительная конденсация метана.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Прочная пористая керамика на основе карбида кремния с пониженной температурой спекания, Е.М. Томилина, Е.С. Лукин, Г.Г. Каграманов, Огнеупоры и техническая керамика. 2000, №4, с.12-14.

Изменение группового состава углеводородных ракетных топлив в процессе экспериментов, моделирующих их длительное хранение

Прокопенко О.А.[1], Клеттер Е.А.[1], Ульянов А.В.[2]
1. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ», Москва
2. ИФХЭ РАН, Москва

Углеводородные топлива широко применяются в различных отраслях. От момента производства топлива до момента заправки его в изделие может проходить большой промежуток времени. При длительном хранении в составе топлива неизбежно происходят изменения, которые сказываются на эксплуатационных свойствах. Поэтому прогнозирование сроков сохраняемости топлива является важной практической задачей.

Существующие показатели качества углеводородных ракетных топлив [1], а также методы их определения, разрабатывались более 50 лет назад и носят усредненный, интегральный характер. Однако, все эти показатели непосредственно связаны с составом топлива. Определение химического состава углеводородных ракетных 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 различного происхождения с целью определения их сроков сохраняемости их эксплуатационных свойств. Для прогнозирования сроков сохраняемости топлив в «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ» создана установка, моделирующая длительное хранение, и разработана методика прогнозирования допустимых сроков хранения в составе изделий вооружения и в войсковых условиях. Методика прогнозирования допустимого срока хранения заключается в расчёте значений критериев подобия для изделия ВВТ и испытываемого топлива и определении изменения значения кислотности топлива. Однако эта методика не позволяет изучать процесс изменения всех показателей качества, протекающий при моделировании длительного хранения, и не дает ответа на вопрос о причинах изменения показателей качества. Подробное исследование химического состава образца позволит выявить соединения наиболее склонные к химической трансформации. Наиболее информативным методом определения состава сложных смесей является хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

По литературным данным [2] в состав всех углеводородных ракетных топлив входят алканы, циклоалканы (нафтены) и ароматические соединения. В данной работе для исследования изменения состава топлива Т-6 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 топливе Т-6 можно рассматривать в качестве маркера и на этом основании строить прогностические модели для установления сроков хранения топлив нефтяного происхождения.

Список литературы.

1. ГОСТ 10227 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия.
2. Энекргоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. Под ред. Яновского Л.С. – М:. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 400 с

Наночастицы на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона и метилфеофорбида как перспективные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии

Уракова Е.А.[1,2], Рыбкин А.Ю.[1], Филатова Н.В.[1], Курмаз С.В.[1], Горячев Н.С.[1,2]
1. Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Онкологические заболевания остаются одной из самых острых проблем современного здравоохранения, что требует развития эффективных неинвазивных средств их терапии. Одним из таких методов является фотодинамическая терапия (ФДТ), в ходе которой введенный препарат-фотосенсибилизатор (ФС) при возбуждении светом генерирует высокотоксичные активные формы кислорода. Комбинацией локального облучения опухоли и избирательного накопления ФС достигается высокая селективность действия ФДТ. Однако в настоящий момент развитие данного метода существенно сдерживается недостаточной эффективностью применяемых ФС. Одним из способов ее повышения является включение ФС в состав наночастиц, улучшающих их растворимость в воде и повышающих избирательность их накопления в опухоли.

Нами были разработаны четыре структуры, в которых краситель – метилфеофорбид *a* (производное хлорина e_6) был включен в амфифильные сополимеры N-винилпирролидона различного мономерного состава, разветвленные диметакрилатом триэтиленгликоля, синтезированные согласно модифицированной методике [1]. Полученные структуры в виде сухого порошка способны храниться длительное время, и при растворении в воде образуют наночастицы с гидродинамическим радиусом от 20 до 100 нм. Как можно заключить из спектров поглощения и флуоресценции, краситель в составе данных наночастиц находится в агрегированном состоянии. Показано, что они способны эффективно генерировать синглетный кислород при облучении красным светом, их квантовый выход $_{\Delta}\Phi$ сопоставим с таковым для препарата сравнения – тринатриевой соли хлорина e_6 (Ce6). Фототоксическое действие полученных наночастиц, оцененное на культуре клеток HeLa, превышает в 2-2.5 раза таковое для Ce6, который является действующим компонентом наиболее эффективных ФС, применяющихся в клинической практике. Таким образом, полученные структуры метилфеофорбид-сополимер представляют большой интерес как потенциальные фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии.

Исследования выполнены в рамках госзаданий (номера госрегистрации A19-119112590105-7 и AAAA-A19-119071890015-6).

1. Kurmaz S.V. et al // Mendeleev Commun. 2020. Vol.30. №1. P.22-24.

Компьютерное моделирование обменного взаимодействия Mo с 3d- и 4d-металлами в комплексах с дитиооксамидом

Утенышев А.Н.[1], Алдошин С.М.[1], Боженко К.В.[1,2]

1. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область.
2. РУДН, Москва

Выполнены квантово-химические расчеты структуры и электронного строения комплексов $[(L)_2M1^{3+}(L)M2^{2+}(L)_2]^{5-}$ ($M1^{3+}$ — ион Mo в степени окисления +3 и $M2^{2+}$ — ионы переходных 3d- и 4d-металлов (Fe, Ru, Rh, Pd) в степени окисления +2, L — дитиооксамид) для поиска пар металлов, отвечающих максимальному значению константы обменного взаимодействия *J*. Расчеты геометрической структуры комплексов выполнены в приближении B3LYP/LANL2DZ и константы *J* — в приближении B3LYP/TZV. Показано, что замена ионов переходных 3d-металлов в степени окисления +2 на ионы переходных 4d-металлов в степени окисления +2 приводит к увеличению *J*. Обнаружено, что величина *J* изменяется симбатно с суммарным изменением спиновой плотности на металлах $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$ в комплексах по сравнению с изолированными ионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$. Вероятно, переход от ионов 4d-металлов в степени окисления +2 к ионам 5d-металлов в степени окисления +2 той же группы может привести к дальнейшему увеличению константы *J* в комплексах данного типа. Чем больше перераспределение спиновой плотности от одного иона металла к другому в результате образования комплекса, тем больше величина константы *J*. Это вносит дополнительный вклад в физический смысл константы обменного взаимодействия. Наконец, полученные закономерности позволяют давать рекомендации химикам-синтетикам по выбору компонент магнитной подрешетки, обладающих максимальным ферромагнитным обменным взаимодействием.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № А19-119111390022-2 для Института проблем химической физики Российской академии наук.

Координационные комплексы фталоцианина олова и его аналогов с соединениями переходных металлов

Фараонов М.А., Конарев Д.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Металлофталоцианины широко используются для получения фотоактивных и магнитных материалов. Одним из способов модификации структуры и свойств таких материалов является координация различных фрагментов на центральный атом металла-комплексообразователя. Таким методом могут быть получены комплексы с уникальным физико-химическими свойствами и даже синергизмом таких свойств.

В представленной работе нами разработаны методы синтеза координационных соединений фталоцианина олова (II) и родственных ему макроциклов с переходными металлами и кластерами за счет образования связи олово-металл. Получена большая серия координационных комплексов, исследованы их структура и свойства. Показано, что в зависимости от метода синтеза могут быть получены комплексы на основе нейтрального, анион-радикального или дианионного макроцикла. Наиболее интересными являются соединения, в которых спин сохраняется на макроцикле фталоцианина олова, который в этих случаях играет роль анионного парамагнитного лиганда и может принимать участие в магнитных взаимодействиях.

Особый интерес представляют формально нейтральные соединения, в которых наблюдается перенос заряда с переходного металла на макроцикл с образованием парамагнитного анион-радикального лиганда. В таких комплексах наблюдается плотная димерная или одномерная упаковка макроциклов, что приводит к сильным магнитным взаимодействиям в таких системах (обменное взаимодействие J до - 180 К).

Показано, что фталоцианин олова (II) и ряд других макроциклов могут быть использованы как парамагнитные лиганды для переходных металлов и кластеров. Такие соединения хорошо растворимы, что необычно для макрогетероциклов, имеют интенсивное поглощением в широком интервале и в них может наблюдаться сильный магнитный обмен между парамагнитными макроциклами. Разработанные методы могут быть использованы для направленного синтеза материалов с заданными свойствами. Представленные результаты имеют важное фундаментальное значение. Кроме того, исследования могут привести к новым материалам.

Соединения замещенных фталоцианинов и тетрапиразинопорфиразинов получены и исследованы при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-73-10207.

Об адекватности использования квазиравновесного подхода при моделировании полимеразной цепной реакции

Федоров А.А.
Институт аналитического приборостроения РАН, г.Санкт-Петербург

Полимеразная цепная реакция в реальном времени (ПЦР-РВ) является ключевым молекулярно-генетическим методом, применяемым для решения широкого круга научных и практических задач количественного анализа специфических последовательностей ДНК. В основе метода лежит термоуправляемое циклическое копирование определенного фрагмента ДНК, выделяемого специфическими одноцепочечными ДНК - праймерами.

На данный момент предложен ряд моделей ПЦР, рассматривающих различные аспекты реакции, однако точность количественного описания этих моделей детально не исследовалась. Все предложенные модели описываются многокомпонентными системами нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих превращение компонентов реакции во времени. Одним из распространенных способов решения таких систем является использование т.н. квазиравновесного подхода, в рамках которого предполагается, что на конец этапа элонгации на каждом цикле ПЦР рассматриваемая система достигает насыщения, т.е. находится в равновесии. Это позволяет приравнять нулю производные по времени концентраций компонентов в модельной системе уравнений и в ряде случаев даже получить аналитические решения. В то же время, адекватность такого подхода нигде не проверяется и не обосновывается.

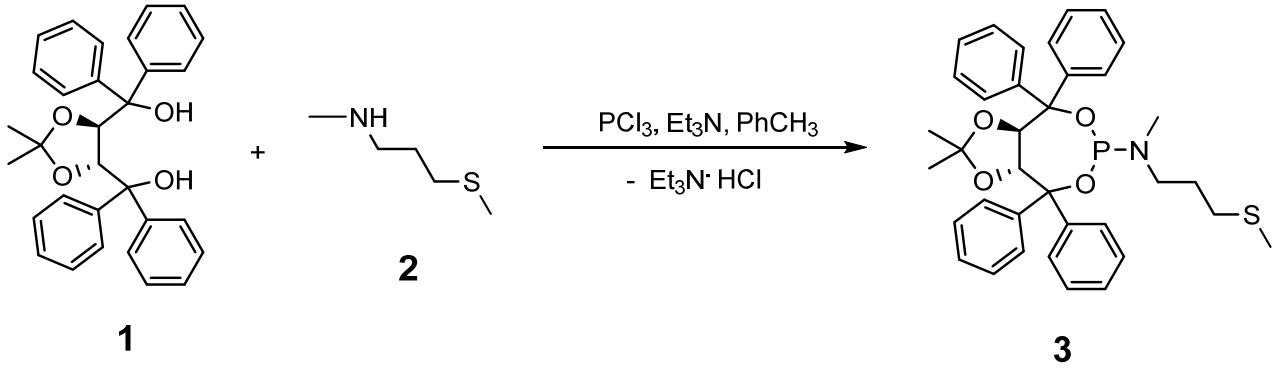
В данной работе предложена модель, позволяющая получить модельные флуоресцентные кривые ПЦР-РВ, соответствующие использованию интеркаляционного красителя. Адекватность предложенной модели была проверена с помощью тест-системы ПЦР анализа гена, кодирующего константную часть антитела Fc. Сопоставление экспериментальных и модельных данных показало адекватность количественного описания предложенной модели. С помощью модели было показано, что при длительности этапа элонгации в 30 секунд, являющейся стандартным значением в протоколах ПЦР, концентрация продукта реакции может отличаться от концентрации насыщения, в зависимости от концентрации образца и номера цикла, вплоть до 10%.

Таким образом, использование подхода равновесного приближения при количественном моделировании ПЦР не является адекватным, поскольку может приводить к значительным ошибкам теоретических оценок, и требует обоснования применимости в конкретной рассматриваемой задаче.

Новый лиганд на основе TADDOL в Pd-катализируемых асимметрических превращениях

Фирсин И.Д., Луканьков А.И., Минаева О.В.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

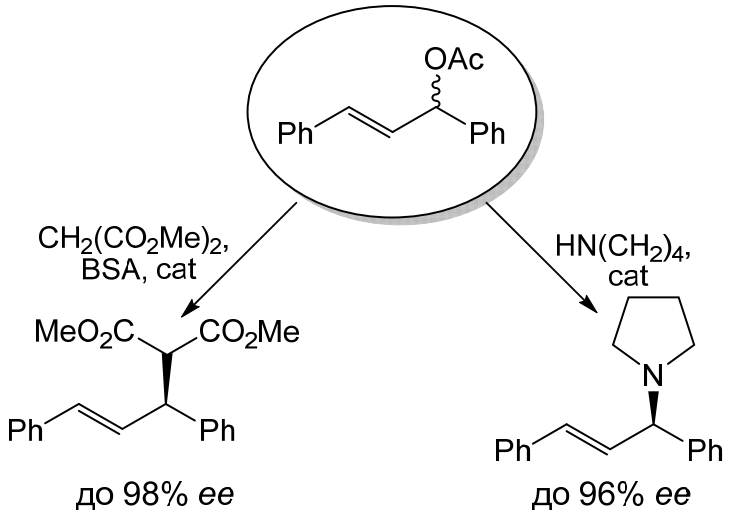
При взаимодействии TADDOL **1** с аминосульфидом **2** (в присутствии DMAP) синтезирован амидофосфит **3** (Схема 1). Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР $^{31}P\{^1H\}$, ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.



1 **2** **3**

Схема 1.

Новый лиганд успешно использован в качестве асимметрического индуктора в Pd-катализируемых реакциях (предкатализатор – $[Pd(allyl)Cl]_2$) (Схема 2).



до 98% *ee* до 96% *ee*

Схема 2.

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

Каталитическое аллилирование производных норборнена и норборнадиена. Механизм процесса и методы управления направлением β-гидридного переноса в реакции.

Дураков С.А., Флид В.Р.
МИРЭА – Российсий Технологический Университет,
Институт Тонких Химических Технологий, Москва, Россия

Напряженные ненасыщенные карбоциклические углеводороды, имеющие норборненовую структуру, являются важными объектами органической химии. Использование каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения с заданными свойствами при очень ограниченном количестве технологических стадий. Особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии деформации карбоциклов для решения вопросов селективности различных уровней: регио-, стерео- и энантио.

Каталитическая реакция аллилированиянорборнадиена (НБД) не похожа на известные реакции аллильного замещения или сочетания. Особенностью этой реакции является регулируемое изменение характера присоединения аллильного фрагмента к НДБ, которое может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва связи С-С. Эта реакция открывает исключительные возможности для одностадийного синтеза широкого спектра напряженных полициклических углеводородов, содержащих метиленовые, виниловые, аллильные и метиленциклобутановые фрагменты.

На основе комплекса физико-химических, кинетических, электрохимических и изотопных методов существенно дополнены и уточнены схемы механизмов реакций аллилирования и гидроаллилирования НБД в присутствии комплексов палладия и никеля. Направления и вариабельность стадий переноса β-гидрида в реакции установлены экспериментально. Изотопными и кинетическими методами подтверждена ключевая роль этих стадий в каталитическом цикле, предложены способы регулирования их направления. Показано, что направление переноса гидрида при образовании всех продуктов носит общий характер и связано с разрывом связи С–Н, находящейся в β-положении по отношению к атому металла, и эта стадия может протекать с участием аллильного, норборненильного или формильного атома водорода. Продемонстрирована возможность получения энантиомерных продуктов реакции.

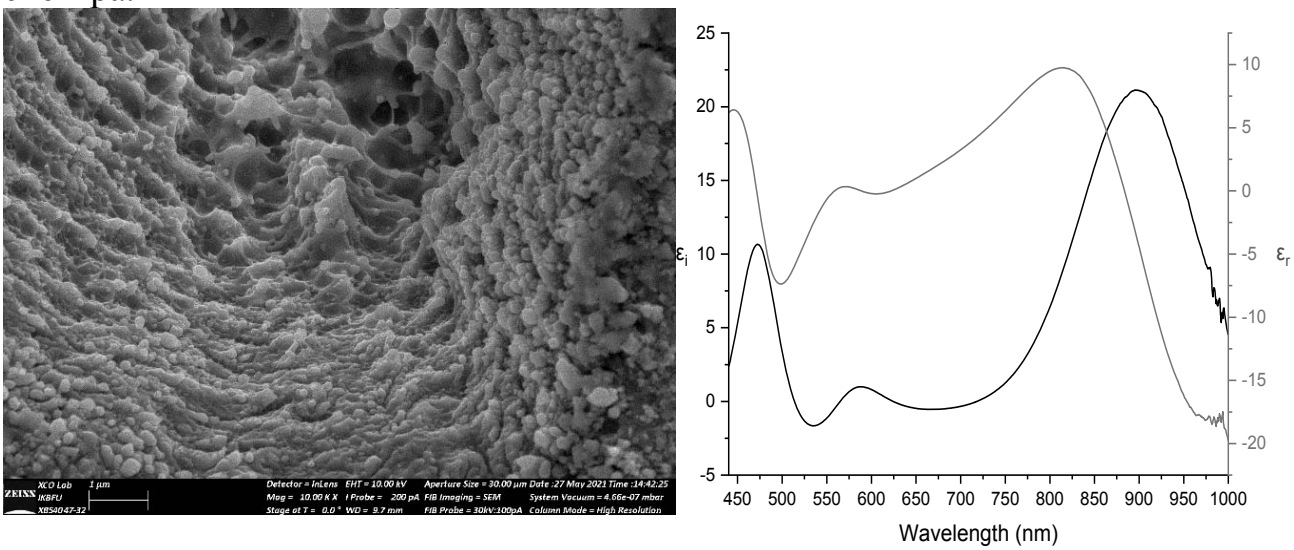
Для реакций аллилирования и гидроаллилированиянорборнадиена разработаны гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля. Получены количественные данные о влиянии температуры, природы растворителя, строения азот- и фосфорсодержащего лиганда и др. на состав продуктов. На их основе разработаны условия селективного получения основныхпродуктов реакции.

Получены новые данные о возможности участия широкого круга соединений с незамещенной внутрициклическойнорборненовой связью в реакциях каталитического аллилирования и гидроаллилирования. Показана возможность регулирования направлений аллилирования для широкого круга производных НБД и НБД субстратов. Определены критерии, позволяющие осуществлять их направленный отбор.

Спектральное смещение плазмонного максимума на LIPSS титана в присутствии нанометровой пленки ПВС

Цибульникова А.В., Артамонов Д.А., Ханкаев А.А., Самусев И.Г., Брюханов В.В., Лятун И.И.
Балтийский Федеральный Университет им. И.Канта, Калининград

В настоящей работе представлено морфологическое и спектральное исследование структурированных фемтосекундным лазером титановых поверхностей с осажденной нанометровой пленкой поливинилового спирта. Лазерно-индуцированные периодические структуры были созданы на установке ТЕТА-25 (Авеста, Россия). Параметры лазерного излучения были следующие: длительность одиночного импульса 280 фс, частота следования импульсов 25 кГц. Смещение образца (титановой пластины) происходит с помощью двухосевого моторизированного позиционера под управлением ПО XILab. Структурирование поверхности проводили лазерным излучением с линейной и круговой поляризацией. Для нанесения пленки поливинилового спирта (ПВС) на структурированные поверхности титана использовали установку Ossila Spin Coater (Great Britain). Толщина полученной пленки была определена методами эллипсометрии и составляла 750 нм. Были проведены исследования спектров отражения, показателя преломления и функций диэлектрической проницаемости поверхностей с пленкой в видимой области спектра.



(а) (б)

Рис.1.а) –SEMизображение поверхности титана после фс воздействия длительностью 500 мс мощностью P = 40 мВт; б) – функции диэлектрической проницаемостиструтурированной воерхности с осажденной полимерной пленкой ПВС.

Эластопроводимость примесных германеновых нанолент

Чибриков А.С., Лебедева О.С., Лебедев Н.Г.
ФГАОУ ВО ВолГУ, Волгоград

Целью данной работы является изучение пьезорезистивных свойств германеновых нанолент (GeNR) с изоморфными дефектами замещения, в качестве которых выбраны атомы кремния и олова. Подобным исследованиям в периодической литературе не уделяется должного внимания.

Моделирование зонной структуры деформированных GeNRs осуществляется преобразованием параметров элементарной ячейки и соответствующей ей зоны Бриллюэна в рамках моделей Хаббарда и Андерсона. Зависимости компоненты M тензора эластопроводимости от относительной деформации δ для зигзагообразных и кресельных GeNR разной ширины (mArm, где m = 9, 10, 50, 100 ЭЯ и nZg, где n = 9, 10 ЭЯ соответственно) и типа проводимости рассчитаны в рамках методики, представленной в [1].

Общей закономерностью для рассмотренных проводящих нанолент является в целом монотонное увеличение (уменьшение) величины M с ростом относительной деформации растяжения (сжатия) δ. Несмотря на увеличение ширины зоны проводимости и уменьшения плотности состояний на уровне Ферми с увеличением δ, удельная проводимость возрастает, что ведет к монотонному росту компоненты M. Этот эффект связан с тем, что всё большее число носителей заряда с всё большими энергиями дает вклад в удельную проводимость кристаллита. Количественно продольная компонента оказывается выше по модулю у нанолент с примесями олова.

В случае полупроводниковой кресельной 10Arm GeNR продольная компонента M в большинстве своем положительна. Монотонный рост или спад её с увеличением величины δ зависит от концентрации дефектов.

Расчёты показывают, что уровень химического потенциала всех изученных GeNR монотонно возрастает с ростом относительной деформации δ. Деформационный пиннинг химпотенциала обусловлен изменением зонной структуры GeNR вследствие взаимодействия электронов проводимости с дефектами структуры (Андерсоновской локлизации).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20048, https://rscf.ru/project/22-22-20048/, и Администрации Волгоградской области.

[1]. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. The effect of isomorphic impurities on the elastic conductivity of Dirac structures // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.

Превращение обводненных растворов этанола в присутствии цеолитсодержащего Pd-Zn/MFI/Al_2O_3 катализатора

Чистякова П.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

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

Обнаружено, что этанол в водных растворах в присутствии цеолитсодержащего катализатора превращается в широкий набор углеводородов, состоящих из фракций алканов и олефинов C_3–C_8 и ароматических углеводородов C_6-C_{12}. Важно отметить, что увеличение воды до 40% об. приводит к снижению образования газообразных продуктов и, главным образом, метана. Этот результат указывает, что присутствие паров воды снижает вклад процесса термолиза органических субстратов. Другим важным результатом, является снижение выхода этан-этиленовой фракции газов, образующихся при дегидратации этанола и являющихся нецелевыми продуктами.

Неожиданный результат получен в экспериментах по изучению стабильности работы в присутствии 70% раствора этанола в воде. Установлено, что в ходе конверсии 95 %-го этанола катализатор стабильно работает в течении 20 ч, после чего его активность резко снижается, что выражается в уменьшении выхода алифатических и ароматических углеводородов C_3-C_{10} с 90 до 8 мас.% и резком увеличении выхода этилена с 15 до 71мас.%. При превращении обводненного этанола активность каталитической системы снижается не более чем на 10-15% после проведения эксперимента, по крайней мере, в течение 100 ч.

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Анализ электрохимического поведения механически обновляемого графитового электрода в пропиленкарбонатных растворах

Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

С использованием методов импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучено электрохимическое поведение механически обновляемого *in situ* графитового электрода (изготовлен А.Г. Зелинским, ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) в растворах $LiClO_4$ различных концентраций в пропиленкарбонате (ПК). Установлено, что в области потенциалов идеальной поляризуемости на емкостных кривых (зависимостях емкости двойного слоя, *C*, от потенциала, *E*) наблюдается характерный минимум, соответствующий потенциалу нулевого заряда (ПНЗ) графитового электрода.

Проведено сопоставление полученных емкостных кривых с подобными зависимостями на ртутном электроде и электродах из других *s,p*-металлов. Высказано и обосновано предположение, что наблюдаемые заниженные значения измеряемой емкости двойного слоя в области положительных зарядов поверхности и вблизи ПНЗ графитового электрода в ПК растворах связаны с полупроводниковыми свойствами материала этого электрода. Исходя из этого предположения, разработана методика обработки экспериментальных результатов. Полученные результаты позволили количественно оценить следующие полупроводниковые характеристики графита: потенциал плоских зон и концентрацию носителей заряда в зоне проводимости. Анализ экспериментальных данных, проведенный в рамках предложенной методики [1], позволил также сделать вывод о близости хемосорбционных свойств графитового и ртутного электродов по отношению к молекулам ПК.

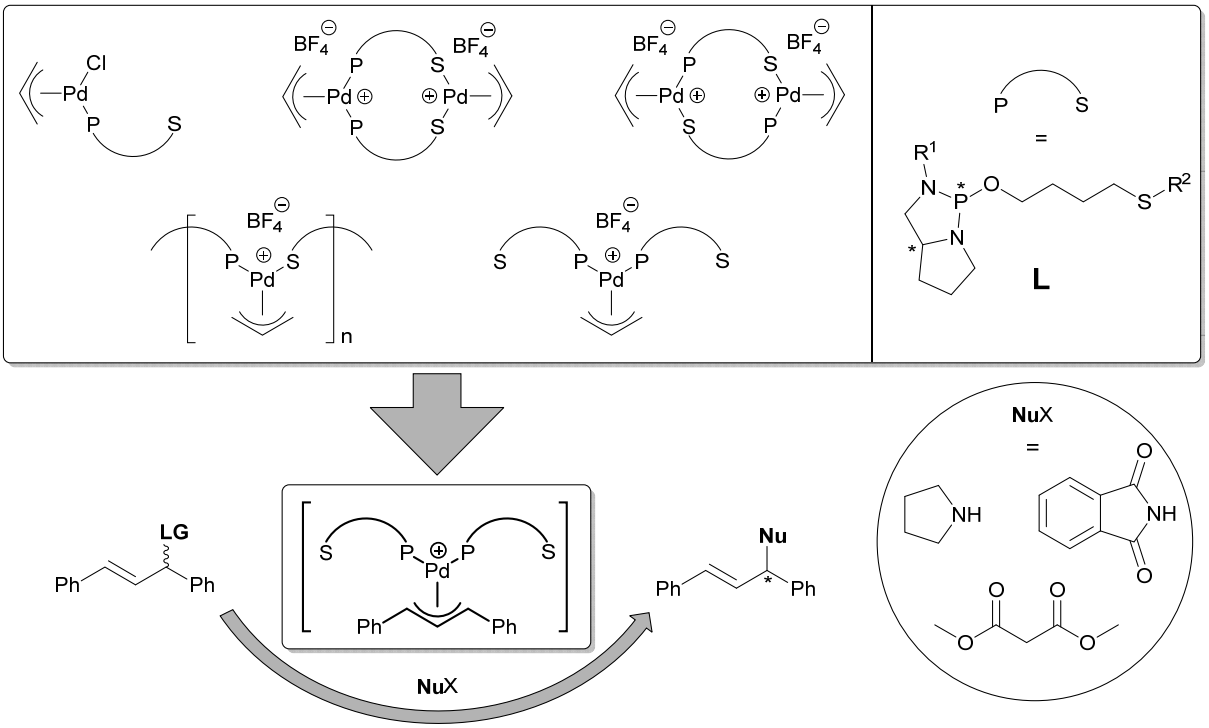
С использованием ЦВА (скорость развертки потенциала 5 – 50 мВ/с) получены данные о кинетике формирования пленки SEI (solid electrolyte interface) из продуктов деструкции электролита ($LiClO_4$) и данного растворителя на механически обновляемом графитовом электроде в ходе процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития. Показано, что от цикла к циклу наблюдается снижение количества обратимо интеркалированного в электрод лития и нарастание толщины пленки SEI. Непрерывный рост слоя SEI в процессе циклирования потенциала заметно снижает разрядную емкость исследуемого графитового электрода и, соответственно, кулоновскую эффективность. Результаты, полученные в растворах $LiClO_4$ в ПК, сопоставлены с результатами вольтамперометрических исследований, проведенных в тех же экспериментальных условиях в растворах $NaClO_4$ и $KClO_4$.

Работа выполнена и поддерживается в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Каталитические системы на основе 1,3,2-диазафосфолидинов с периферийными тиоэфирными фрагментами

Чучелкин И.В., Власкина Ю.С., Гаврилов К.Н.
РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

На основе 1,3,2-диазафосфолидинов **L**, содержащих периферийные тиоэфирные группы, получены разнообразные катионные и нейтральные аллильные комплексы Pd(II), в которых соответствующие фосфорсодержащие лиганды демонстрируют *P*-монодентатное, либо *P*,*S*-мостиковое координационное поведение.



Полученные палладиевые комплексы были использованы в реакциях Pd-катализируемого асимметрического аллилирования. Результаты катализа указывают на образование каталитических интермедиатов общего типа для всех групп комплексов [1].

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

[1] I. V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov et al., Dalton Trans. – 2020. – 49. – 5625.

Теоретическое моделирование влияния формы кластеров Pd_{55} на механизм каталитической деоксигенации пропановой кислоты

Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.
ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, Москва

Важным этапом в процессе получения углеводородов из жирных кислот является удаление кислорода, которое может осуществляться с помощью каталитической деоксигенации. Основными направлениями деоксигенации являются реакции декарбоксилирования и декарбонилирования, в которых кислород удаляется в виде CO_2 или CO. Целью настоящей работы являлось моделирование реакций декарбоксилирования и декарбонилирования молекулы пропановой кислоты на поверхности кластеров Pd_{55} икосаэдрической и кубооктаэдрической структуры.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности DFT-PBE с использованием псевдопотенциалов SBK. Согласно расчетам, наиболее вероятный механизм реакции декарбоксилирования включает стадии адсорбции пропановой кислоты, последовательный отрыв атомов H от карбоксильной группы и от β-атома C, разрыв C–C-связи с элиминированием молекулы CO_2 и стадии гидрирования этилена до этана. Реакция декарбонилирования пропановой кислоты включает следующую последовательность превращений: $C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_2H_4$. Установлено, что максимальную энергию на пути исследованных реакций имеют переходные состояния стадии разрыва C–C связи. Наиболее чувствительной к структуре кластера Pd является стадия отрыва атома H в реакции декарбоксилирования. Икосаэдрический кластер Pd_{55} проявляет более высокую активность и селективность в направлении декарбоксилирования по сравнению с кубооктаэдрическим кластером.

Влияние добавки марганца на каталитическую активность систем Co/ZSM-5 в полном и селективном окислении CO

Иванин И.А.[1], Удалова О.В.[2], Кротова И.Н.[1], Дворяк С. В.[1], Шилина М.И.[1]
1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Модифицированные катионами кобальта цеолиты ZSM-5 активны в каталитическом окислении CO кислородом (TOX), ключевую роль в котором играют оксокатионы кобальта, формирующиеся в каналах цеолита [1]. Присутствие избытка водорода в реакционных смесях приводит к частичной дезактивации центров катализа, однако добавки других металлов, например, церия, могут значительно увеличить активность и стабильность каталитических систем на основе Co/ZSM-5 [2]. Целью настоящей работы является установление влияния марганца на строение активных центров и каталитическое действие Co/ZSM-5 в полном (TOX) и селективном (PROX) окислении CO в избытке водорода.

Методом последовательной пропитки синтезированы моно и би металлические катализаторы Co/Mn/ZSM-5, содержащие 0.6– 3 масс.% Mn, и 1-4.5 масс.% Co. Системы Mn/ZSM-5 малоактивны в процессах окисления CO. В образцах с одинаковым суммарным отношением металлов (Co+Mn)/Al ~1 катализатор 3Co/1Mn/ZSM-5 заметно превосходит по активности монометаллические аналоги, проявляя эффект синергизма в катализе TOX-CO. Увеличение доли Mn в биметаллической системе приводит к повышению температуры 50% конверсии CO. В реакции PROX-CO зависимость T50 от содержания марганца носит экстремальный характер, проходя через минимум, соответствующий оптимальному составу катализаторов с 0.6-1.5 Mn, масс. %.

По данным ИК-спектроскопии ДО адсорбированного CO, УФ-вид. спектроскопии, РФЭС, ПЭМ и СЭМ на поверхности композитов Co/Mn/ZSM-5 разного состава происходит взаимодействие кобальта и марганца, сопровождающееся изменением их электронного состояния. По данным ИК-спектроскопии *in situ* при восстановительной термообработке в атмосфере CO, присутствие больших количеств Mn препятствует образованию оксокатионов кобальта, при этом в ИК-спектрах CO, адсорбированного на Co/Mn/ZSM-5, наблюдается новая полоса 2170 – 2175 $см^{-1}$, которая может относиться к смешанным оксокатионам. Обсуждаются причины различного влияния добавок Mn на каталитическое действие Co-модифицированных цеолитов ZSM-5 в полном и селективном окислении CO.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

1. Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O. // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 287.
2. И. А. Иванин, И. Н. Кротова, О. В. Удалова, К. Л. Занавескин, М. И. Шилина. // Кинетика и катализ. 2021. Т.62. №6. С. 757

Малые нейтральные кластеры воды: влияние ориентационной изомерии на их термодинамические функции и газофазные концентрации

Широкова Е.А., Разуваев А.Г., Игнатов С.К.
ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

Оценка концентраций кластеров воды $(H_2O)_n$, повсеместно содержащихся в земной атмосфере, осложняется их структурным многообразием, которое обусловлено двумя видами изомерии: изомерией кислородного «скелета» (структуры, образованной атомами кислорода) и ориентационной изомерией (изомерией сетки водородных связей).

В данной работе с целью оценить влияние ориентационной изомерии кластеров воды на их термодинамические функции и газофазные концентрации квантовохимическими методами изучаются структурные и термодинамические параметры всех возможных ориентационных изомеров $(H_2O)_n$, $n = 2 \div 6$.

Исходные структуры для расчётов генерируются в несколько этапов. Сначала плоские графы с числом вершин от 2 до 6 преобразовываются в трёхмерные кислородные «скелеты», затем на них всеми возможными с точки зрения топологии графа способами размещаются атомы водорода. Для $n = 2$ возможна единственная конфигурация кластера воды, для $n = 3$ существует 2 возможных кислородных «скелета», представленные 5 ориентационными изомерами, для $n = 4$ — 6 кислородных «скелетов» и 36 ориентационных изомеров, для $n = 5$ — 20 «скелетов» и 323 ориентационных изомера, для $n = 6$ — 72 «скелета» и 3484 ориентационных изомера.

Для всех рассматриваемых кластеров оптимизируется геометрия, рассчитываются колебательные частоты, термодинамические функции и константа равновесия реакции $nH_2O \rightarrow (H_2O)_n$, а также газофазные концентрации при $T = 298{,}15$ К и давлении водяного пара 3200 Па.

Анализируется изменение морфологии кластеров в процессе оптимизации геометрии и их энергетическое распределение, а также зависимость энергии связывания кластеров от n. Концентрации кластеров рассчитываются по общепринятой методике (для наиболее энергетически выгодного изомера) и с учётом явления ориентационной изомерии.

Показано, что существование большого числа изомеров вносит существенный вклад в концентрацию кластеров. Стандартный подход, при котором концентрация рассчитывается только для наиболее энергетически выгодной структуры, приводит к занижению концентрации на несколько порядков. Установлены наиболее энергетически выгодные изомеры для кластеров $(H_2O)_n$, $n = 2 \div 6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00282).

Отпечатано в ООО «Издательство Доблесть»