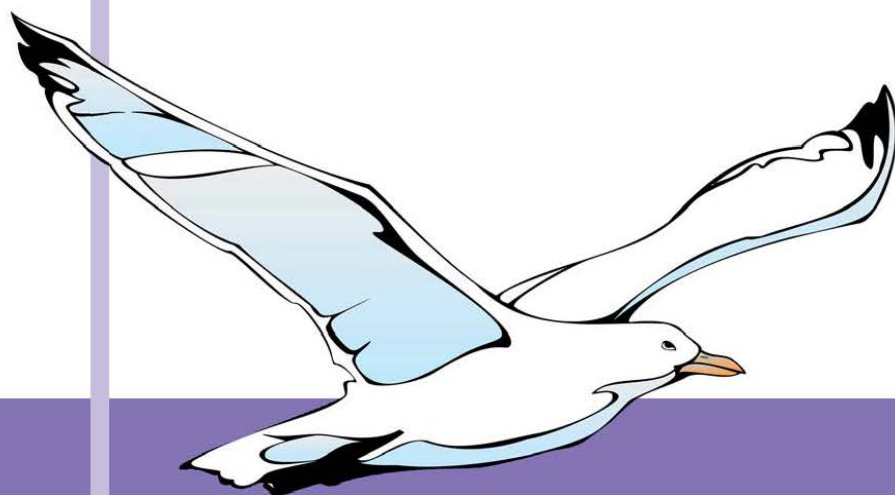


ТУАПСЕ 2023

Современная химическая физика

XXXV Симпозиум



сборник
тезисов

18 - 28 сентября 2023 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

ISBN

Современная химическая физика
XXXV Симпозиум

Сборник аннотаций

ISBN

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXXV СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

Мы собираемся на Симпозиуме в тридцать пятый раз для того, чтобы обменяться научными новостями, узнать о достижениях коллег, завязать новые контакты. Под эгидой Симпозиума из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по химической физике и из смежных областей. 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.

В прошедшем году нас постигла тяжелая утрата. Ушел из жизни организатор и бессменный председатель Симпозиума доктор химических наук, профессор Борис Рувимович Шуб. Симпозиум был одним из самых любимых детищ Б.Р.Шуба, которому он отдавал все свои силы. Поэтому в этом году хотелось бы посвятить наш Симпозиум светлой памяти Бориса Рувимовича Шуба.

Спасибо всем, кто принял участие в XXXV 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

*Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук*

Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова

При поддержке



**ФОНД
РАЗВИТИЕ
ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ**

ОРГКОМИТЕТ

Председатель оргкомитета

д.ф.-м.н. Гришин М.В.

Председатель программного комитета

проф. Трахтенберг Л.И.

Зам. председателя программного комитета

чл.-корр. Озерин А.Н.

Члены программного комитета

акад. Алдошин С.М.

акад. Алфимов М.В.

акад. Анаников В.П.

акад. Берлин А.А.

акад. Бухтияров В.И.

акад. Бучаченко А.Л.

акад. НАН Беларуси Кулак А.И.

акад. Музафаров А.М.

акад. Пармон В.Н.

Члены организационного комитета

проф. Игнатов С.К.

проф. Корчак В.Н.

д.ф.-м.н. Медведев С.П.

проф. Мельников М.Я.

проф. Надточенко В.А.

проф. 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

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

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

к.ф.-м.н. Демина В.А.

к.х.н. Каюмов Р.Р.

к.ф.-м.н. Сарвадий С.Ю.

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

18 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Заезд участников. Регистрация.

19 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Гришин Дмитрий Федорович** "Контролируемый синтез функциональных полимеров по механизму с переносом атома в условиях термического и фотохимического инициирования"

11.10 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Новые подходы к синтезу наноструктурированных катализаторов полного и селективного окисления CO"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика, нанобиология, биофотоника

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

14.00 **Кольтовер Виталий Кимович** "Ядерный спиновый катализ в биомолекулярных нанореакторах: экспериментальные факты и перспективы"

14.40 **Горшков Михаил Владимирович** "Ультракороткий хроматомасс-спектрометрический анализ клеточных протеомов и его применение в биомедицине"

15.20 **Кручинин Сергей Евгеньевич** "In silico анализ особенностей гидратации биомолекул на примере белков BPTI и RTR1B"

15.35 **Осипов Андрей Андреянович** "3D- и 2D-микроскопия белков репарации ДР ДНК γ H2AX и pATM в нейральных стволовых клетках, облученных гамма-нейтронным излучением"

15.50 Перерыв

16.00 **Рошаль Дарья Сергеевна** "Особенности упаковки клеток в раковом и здоровом эпителии"

16.15 **Игнатов Максим Александрович** "Влияние хлорохина на радиационно-индуцированную гибель клеток глиобластомы человека"

16.30 **Савельева Мария Сергеевна** "Система для интрадермальной доставки глюкокортикостероидов на основе микроразмерных частиц ватерита"

16.45 **Тарасова Ирина Алексеевна** "Сверхбыстрая хроматомасс-спектрометрия в нанобиотехнологиях: механизм действия препарата на рост сельскохозяйственных растений"

17.00 **Полетаева Юлия Евгеньевна** "Визуализация белковой короны на природных наночастицах сыворотки крови"

17.15 **Епанчинцева Анна Валерьевна** "Разработка метода определения состава белковой короны на липидных наночастицах при инкубации с сывороткой крови"

17.30 **Бауэр Ирина Алексеевна** "Исследование физико-химических свойств липофильных производных олигонуклеотидов и их комплексов с сывороточным альбумином"

17.45 **Демина Полина Анатольевна** "Флуоресцентные фотоконвертируемые полимерные метки для клеточного трекинга"

18.00 **Зюбин Андрей Юрьевич** "Экспериментальные и теоретические исследования компонентов клетки *Mycobacterium tuberculosis* методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света"

18.15 **Демишкевич Елизавета Александровна** "Спектральные исследования плазмон - усиленных фотопроцессов неупругого рассеяния света молекул метотрексата"

20 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

9.00 **Тереза Анатолий Михайлович** "Особенности химических реакций в ламинарных пламенах в бедных водородно-воздушных смесях"

9.40 **Ежов Василий Михайлович** "Исследование периода индукции воспламенения альтернативных топлив, в том числе, содержащих оксигенаты, на ударной трубе"

9.55 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Определение времени задержки при математическом моделировании газофазного горения углеводородов"

10.10 Перерыв

10.20 **Рапота Даниил Юрьевич** "Влияние неоднородностей различного типа на формирование сходящейся цилиндрической детонационной волны"

10.35 **Рапота Даниил Юрьевич** "Сравнительный анализ развития ячеистых неоднородностей на поверхности детонационного фронта в различных смесях жидких взрывчатых веществ"

10.50 **Родин Алексей Владимирович** "Самовоспламенение органических ионообменных материалов, применяемых на объектах использования атомной энергии"

11.05 **Родин Алексей Владимирович** "Методы оценки условий воспламенения пирофорных радиоактивных материалов на основе дифференциальной сканирующей калориметрии"

11.20 **Михалкин Виктор Николаевич** "Экспериментальное исследование горения ацетона в резервуаре"

Вечерняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: к.ф.-м.н. Тереза А.М.

16.00 **Кислов Владимир Михайлович** "Фильтрационное горение твердого топлива при повышенном давлении"

16.15 **Кислов Владимир Михайлович** "Поглощение серы с помощью CaCO_3 при фильтрационном горении модельных составов и бурого угля, содержащих сульфиды"

16.30 **Абзалов Данил Илдусович** "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MgAlON "

16.45 **Акопджанян Тигран Гагикович** "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида алюминия и получение оптически прозрачной керамики на его основе"

17.00 Перерыв

17.10 **Объедков Арсений Сергеевич** "Радиационно-термическая стабильность азотнокислых растворов ацетогидроксамовой кислоты"

17.25 **Калистратова Вера Владимировна** "Кинетическая модель термического разложения азотнокислого раствора ацетогидроксамовой кислоты"

17.40 **Мееров Дмитрий Борисович** "Чувствительность энергоемких материалов к удару: оценка величины энергии, передающейся образцу"

17.55 **Медведев Сергей Павлович** "Особенности фокусировки ударных волн в воздухе и смесях водород - воздух"

21 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

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

1. **Гагаркин Дмитрий Михайлович** "Исследование свойств пластизольного малочувствительного ВВ с улучшенной детонационной способностью"
2. **Галиуллин Игорь Гаптильбариевич** "Регистрация откольных явлений в медном лайнере, метаемом при взрыве бризантного взрывчатого вещества на основе октогена"
3. **Зюзин Игорь Николаевич** "Энергетические возможности некоторых пентазолов в качестве компонентов модельных смесевых твердых топлив (СТТ)"
4. **Калинин Александр Петрович** "Изучение каталитического воспламенения смеси дейтерий-воздух над поверхностью металлического Rh методом 3D спектроскопии"
5. **Коптелов Александр Александрович** "Миграционные явления при экспериментальном определении параметров самовоспламенения материалов"
6. **Полианчик Евгений Викторович** "Газификация медицинских отходов в газогенераторе с рециклом генераторного газа"
7. **Цветков Максим Вадимович** "Термодинамический анализ высокотемпературной конверсии водорослей в горючий газ"
8. **Цветков Максим Вадимович** "Пиролиз морских растений с получением биоуглей"
9. **Шахмаев Семен Владимирович** "Исследование газодинамических свойств высокостабильного детонирующего шнура"
10. **Гапанович Михаил Вячеславович** "Исследование влияния стехиометрии на структуру и электрофизические свойства тройных соединений меди $\text{Cu}_{1-\delta}\text{CrS}_2$ ($-0.05 \leq \delta \leq 0.15$)"
11. **Дохликова Надежда Владимировна** "Дескриптор активных центров поверхности наночастиц на примере адсорбции и диссоциации водорода на золоте"
12. **Каликин Николай Николаевич** "Макроскопические силы в неоднородных растворах полиэлектролитов"
13. **Мельгунова Елена Александровна** "Сопоставление результатов анализа изотерм адсорбции N_2 (77K) на микро-мезопористых углях методами QSDFT и ТОЗМ"
14. **Свиридова Лиана Николаевна** "Влияние заряда катиона и природы аниона на адсорбционные свойства супрамолекулярных комплексов CBn^*Mez^+ "
15. **Ананьева Оксана Альбертовна** "Сорбция тяжелых металлов на угле, полученном гидротермальной карбонизацией отходов маслоэкстракционного производства"
16. **Баймухамбетова Динара Темирхановна** "Морфология, электронная структура и локальная неоднородность адсорбционных свойств единичных наночастиц никеля"
17. **Бельмесов Андрей Александрович** "Материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов, полученные из водных растений о. Сахалин"

18. **Волков Александр Дмитриевич** "Исследование сильной нелинейности механических характеристик муаровых 2D алмазо-подобных структур и ее использование в электромеханических наноустройствах"
19. **Гавриков Максим Владимирович** "Исследование механизма туннельного токопереноса через квантовую точку CdSe"
20. **Гак Владимир Юрьевич** "Фотоиницированный транспорт носителей заряда в слоях коллоидных квантовых точек: влияние размера наночастиц"
21. **Глухов Александр Александрович** "Исследование зависимости удельного электросопротивления материала TiO_2 /МУНТ от состава "
22. **Гончарова Ольга Андреевна** "Хроноамперометрический анализ электровосстановления бромат-аниона в сернокислом растворе"
23. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Определение магнитных характеристик аморфного ферромагнитного микропровода на основе железа с помощью магнитного сканера"
24. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Структура и спектральные свойства пленок нанокompозитов поли-п-ксилилен - сульфид кадмия с ростом содержания наполнителя"
25. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Структурные фазовые переходы в пленках нанокompозитов поли-п-ксилилен - сульфид кадмия разной толщины"
26. **Иванов Николай Аркадьевич** "Влияние серебряных наночастиц на флуоресценцию растворов органических красителей"
27. **Иванов Николай Аркадьевич** "Новые протонпроводящие мембраны на основе поливинилового спирта модифицированные частицами цеолита"
28. **Ивичева Светлана Николаевна** "Структурные особенности глобул кремнезема, полученных по методу Штёбера и 3-D композитов на основе опаловых матриц"
29. **Ивичева Светлана Николаевна** "Условия упрочнения и объемного заполнения структурных пустот трехмерных упорядоченных нанокompозитов кремнезолями с РЗЭ"
30. **Каратышова Татьяна Яковлевна** "Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт для получения высокоупорядоченных слоев на основе полианилина"
31. **Каюмов Руслан Рифатович** "Платинированный диоксид церия для потенциометрических сенсоров на СО"
32. **Мелешенко Кристина Александровна** "Системы этанол-вода: самоорганизация, флуоресценция и физико-химические свойства"
33. **Озерин Сергей Александрович** "Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота"
34. **Панкина Галина Викторовна** "Достоинства и недостатки методик введения углерода в состав Со/носитель катализатора гидрирования СО при анализе физико-химических характеристик."
35. **Прокофьев Сергей Ильич** "О причинах очень высокой подвижности нановключений жидкого Рb по сравнению с нанопузырьками инертных газов при их тепловом движении в алюминии"

36. **Пчёлкин Василий Петрович** "Мера вариации гидрофобности ненасыщенных молекул гидрофобного матрикса биомембран в среде нанокластеров серебра"
37. **Пчёлкин Василий Петрович** "Параллельная трёхуровневая корректировка и калибровка сигналов масс-спектрометрических детекторов двух газовых хроматографов на сертифицированных препаратах эфиров высших жирных кислот"
38. **Рябоконева Ирина Сергеевна** "Исследование возможности синтеза фуллеренолов с йодом"
39. **Савенко Ольга Александровна** "Самосборка флуоресцентных фотонно-кристаллических структур в каплях бинарного растворителя"
40. **Андреев Сергей Михайлович** "Разработка гибридных соединений на основе фуллерена C₆₀ и катионных пептидов в качестве антимикробных средств"
41. **Андреев Сергей Михайлович** "Синтез аддуктов фуллерена C₆₀ с аминокислотами в гомогенной апротонной среде"
42. **Веденкин Александр Сергеевич** "Ультракороткие одноцепочечные полидезоксирибонуклеотиды - ингибиторы репарации ДНК опухолевых клеток"
43. **Михалева Мария Геннадьевна** "Растворение целлюлозы в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия"
44. **Балашов Евгений Михайлович** "Катионный эффект в формировании биологической активности гетерополисоединений"
45. **Далидчик Федор Иванович** "Синергетические эффекты при воздействии на бактерии смесей гетерополикислот Кеггина и катионных поверхностно-активных веществ"
46. **Демина Полина Анатольевна** "Исследование высвобождения глюкокортикостероида из контейнеров на основе микроразмерных частиц ватерита"
47. **Ольхович Марина Васильевна** "Физико-химические исследования гидрохлоридных солей соталола и ивабрадина: сублимация, растворимость и распределение"

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

- 15.00 **Тверьянович Юрий Станиславович** "Пиролиз газообразных углеводородов в лазерной плазме: её оптические спектры и твердые продукты"
- 15.15 **Айт Антон Оскарович** "Фотохромные квантовые точки на основе нанокристаллов CdSe/ZnS"
- 15.30 **Будыка Михаил Федорович** "Новый взгляд на реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения замещенных этиленов: прямая согласованная реакция по правилам Вудворда–Хоффмана и ступенчатая обратная реакция раскрытия цикла по механизму преддиссоциации"

15.45 **Феськов Сергей Владимирович** "Кластерная структура спиртов и ее влияние на флуоресцентные свойства донорно-акцепторных диад в растворах"

16.00 **Иванов Анатолий Иванович** "Нарушение симметрии переносом заряда в возбужденных агрегатах хромофоров"

16.15 **Поздняков Иван Павлович** "Связь квантовых выходов фотолиза и генерации гидроксильных радикалов при возбуждении природных карбоксилатных комплексов железа"

16.30 **Лютובה Жанна Борисовна** "Фуллеренолы как потенциальные радиопротекторы"

16.45 **Жуков Иван Владимирович** "Моделирование влияния магнитного поля на ХПЯ и МАРУ в обратимой реакции фотоиндуцированного переноса электрона в жестких диадах "донор-линкер-акцептор"

17.00 Перерыв

17.05 **Шумаев Виктор Юрьевич** "Мультиэмиттерная хемилюминесценция, сопровождающая индуцированный Fe^{2+} распад модельного 1,2,4,5-тетраоксана"

17.20 **Капустин Арсений Александрович** "Широкополосная ближняя инфракрасная фотолюминесценция корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), легированного Cu^{2+} "

17.35 **Богомолв Александр Сергеевич** "Спектр люминесценции синглетного кислорода, адсорбированного на поверхности фотокатализатора TiO_2 "

17.50 **Михейлис Александр Викторович** "Фотохимия и фотофизика диселенофосфинатного комплекса никеля(II) в CH_3CN и CCl_4 "

18.05 **Беликов Юрий Алексеевич** "Эффективность минерализации некоторых гербицидов в системе фото-Фентона с активными добавками"

18.20 **Ершов Кирилл Сергеевич** "Изучение механизма образования синглетного кислорода при фотовозбуждении плазмонных наночастиц"

18.35 **Тютерева Юлия Евгеньевна** "Исследование фотоокисления триклопира при фотолизе системы "цитратные комплексы железа - персульфат калия"

22 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

9.00 **Петров Александр Николаевич** "Поиск новой физики на молекулах"

9.40 **Скрипников Леонид Владимирович** "Использование молекул для высокоточных измерений свойств ядер"

10.20 **Батаев Вадим Альбертович** "Барьеры внутреннего вращения в ароматических и циклических альдегидах: проблемы теории и ошибки эксперимента"

10.35 **Игнатов Станислав Константинович** "Высокоточная поверхность потенциальной энергии субнаноразмерных кластеров магния"

10.50. Перерыв

11.00 **Якимова Эмма Константиновна** "Неадиабатическая ядерная динамика в низколежащих катионных состояниях изомеров дихлорэтилена: вибронное моделирование и расчёт спектров"

11.15 **Абсалямов Дамир Зайнуллович** "Образование и реакционная способность C–N и C=N связей в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: квантовохимическое исследование"

11.30 **Олейниченко Александр Витальевич** "Развитие инструментов для высокоточного релятивистского моделирования возбужденных состояний и спектров молекул актинидов"

11.45 **Перевалов Тимофей Викторович** "Влияние легирующей примеси на электронную структуру вакансий кислорода в HfO₂: *ab initio* моделирование"

12.00 **Амосова Елена Сергеевна** "Квантово-химическое исследование величин энтальпии образования в газовой фазе ряда производных фтординитрометил-ONN-фуразана"

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Игнатов С.К.

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

16.40 **Ломачук Юрий Вячеславович** "Моделирование состояния примесных ионов d- и f- элементов в кристаллах CaNb₂O₆, YPO₄ и CePO₄ при помощи кластерных моделей"

16.55 **Одуд Илья Михайлович** "Исследование электронной структуры кристалла BaTiO₃ методом квантовой химии с применением двухступенчатого метода расчёта "подстраиваемых-под-соединение" потенциалов внедрения"

17.10 Перерыв

17.20 **Просняк Сергей Дмитриевич** "Расчёт изотопических сдвигов в нейтральных атомах"

17.35 **Туровцев Владимир Владимирович** "Расчет энтропии и свободной энергии в модели "жесткий ротатор - ангармонический осциллятор"

17.55 **Шахова Вера Михайловна** "Прецизионное моделирование электронной структуры лантанидсодержащих кристаллов: галогениды иттербия"

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (Квантовая химия, химическая радиоспектроскопия, фотохимия и радиационная химия, высокомолекулярные соединения)

1. **Адамсон Сергей Олегович** "Реакция атомарного фтора с бензолом: теоретическое исследование"
2. **Боженко Константин Викторович** "Необычная куполообразная структура 3,5-ди-(трет-бутил)-2-оксиазобензола Pd(II) в кристалле и газовой фазе"
3. **Боженко Константин Викторович** "Сохранение кристаллической структуры 3,5-ди-(трет-бутил)-2-гидроксиазобензольного лиганда при образовании комплексов Ni(II) и Pd(II)"
4. **Голубев Василий Александрович** "Влияние самоассоциации и гетероассоциации на самодиффузию в бинарных системах"
5. **Макаров Дмитрий Михайлович** "Прогнозирование ионности ионных жидкостей методом машинного обучения"
6. **Перевалов Тимофей Викторович** "Атомная и электронная структура SiN_xO_y : ab initio моделирование"
7. **Румянцев Артем Сергеевич** "Алгоритм CROP для ускорения сходимости итерационной процедуры решения уравнений релятивистского метода связанных кластеров"
8. **Федорова Ирина Вадимовна** "Влияние полярности среды на структуру алкиламмониевых протонных ионных жидкостей с мезилат анионом"
9. **Хадеева Полина Андреевна** "Квантово-химическое исследование электронной структуры молекул с f-элементом в составе"
10. **Шайдуллина Амина Фирдусовна** "Квантовохимическое и экспериментальное исследование *cis*- и *trans*- изомеров и таутомеров молекулы β -енаминана"
11. **Шамсиев Равшан Сабитович** "Энантиоселективность аллилирования норборнадиена в присутствии фосфиновых комплексов Pd по данным DFT расчетов"
12. **Садовникова Маргарита Александровна** "Исследование фосфатов кальция методами микроволновой спектроскопии"
13. **Борисенко Дмитрий Николаевич** "Стробоскопический эффект в фотохимических реакциях с участием халькогенидов Ge и Nb"
14. **Будыка Михаил Федорович** "Спектральные и фотохимические свойства дипротонированных форм бис-стирилбензохинолиновой диады и соответствующего дибензохинолилциклобутана с нафтиленовым каркасом"
15. **Будыка Михаил Федорович** "Спектральные и фотохимические свойства дипиренилциклобутана"
16. **Ермоленко Игорь Петрович** "Расчет энергии реорганизации среды и изменения свободной энергии с помощью машинного обучения"

17. **Ершов Кирилл Сергеевич** "Изучение механизма образования активных форм кислорода при УФ-фотовозбуждении TiO_2 обогащенным кислородом"
18. **Кокоренко Андрей Андреевич** "Фотохимическое замещение в цис-диамминбис-(2,2'-дипиридил)рутении(II), перспективном для применения в фотохимиотерапии"
19. **Ли Виталий Моесеевич** "Синтез и фотохимические свойства новой бифотохромной диады на основе 8-окси-(2-пирен-1-ил-винил)хинолина"
20. **Ли Виталий Моесеевич** "Синтез и спектральные свойства бифотохромной диады, содержащей фрагменты 3-(4-оксиметил)стирилбензо[f]хинолина и салициловой кислоты"
21. **Ли Виталий Моесеевич** "Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе фрагментов 3-(4-метиленстирил)бензо[f]хинолина и 2-оксибензойной кислоты"
22. **Пластинина Дарья Михайловна** "Интегральные интенсивности колебательно-вращательных линий C_2HD в интервалах частот $6527\text{--}6563\text{ см}^{-1}$ и $6611\text{--}6642\text{ см}^{-1}$ "
23. **Роговешко Владислав Маратович** "Экспериментальное измерение энергии Ван-дер-Ваальсовых комплексов Xe-O_2 с помощью техники визуализации карт скоростей"
24. **Сипливый Николай Борисович** "Влияние вырождения энергетических уровней на нарушение симметрии переносом заряда в октаэдрических молекулах"
25. **Сипливый Николай Борисович** "Влияние параметров растворителя на динамику нарушения симметрии в квадрупольных молекулах"
26. **Белоусов Сергей Иванович** "Электроформование керамического карбидокремниевого волокнистого материала из поликарбосиланов"
27. **Ваганов Глеб Вячеславович** "Наномодифицированные композиционные материалы на основе частично-кристаллического полиимидов для 3D-печати"
28. **Диденко Андрей Леонидович** "Термостойкие углепластики на основе порошковых олигоимидных связующих с повышенной трещиностойкостью"
29. **Загоскин Юрий Дмитриевич** "Хитозановые гидрогели с пористым наполнителем на основе полилактида для новых технологий легочной хирургии"
30. **Калинина Ирина Георгиевна** "Взаимосвязь кинетических закономерностей развития микроорганизмов на поверхности полимерной изоляции и ее электрических характеристик"
31. **Ковалева Виктория Витальевна** "Влияние состава композиционных пористых частиц целлюлозы на их электрореологические свойства в силиконовом масле"
32. **Кузнецов Никита Михайлович** "Применение метода конечных элементов в задаче определения механических свойств пористых частиц на основе диацетата целлюлозы"
33. **Кузнецов Никита Михайлович** "Композиционные материалы на основе матриц полиуретана и поли(стирол-бутадиен-стирол)а для 3D печати"

34. **Курбанбаева Арзигул Эркиновна** "Исследование пенообразующих свойств водных растворов гидрофобно-модифицированных полиакрилатов"
35. **Маклакова Ирина Александровна** "Стабильность композиционных материалов СВМПЭ-бор при окислении кислородом воздуха"
36. **Старчак Елена Евгеньевна** "Реакторные полимерные композиции на основе СВМПЭ: Синтез на бинарной каталитической системе, структура, свойства"
37. **Фомина Юлия Сергеевна** "Гидрогели на основе амфифильных биосовместимых блок-сополимеров D,L-лактида и этиленгликоля"
38. **Чаплыгин Денис Кириллович** "Гидрофилизация пленок полипропилена поливиниловым спиртом в нанокompозитах, полученных методом крейзинга"
39. **Шиховцева Анна Владимировна** "Оптимизация состава электролита на основе соли LiDFOB и его влияние на электрохимические свойства высоковольтных материалов положительных электродов для литий-ионных аккумуляторов"
40. **Комова Нинель Николаевна** "Влияние природы боковых групп полярных полимеров на структурные особенности плёнок, сформированных в направленном электрическом поле"

Вечерняя сессия

Высокомолекулярные соединения

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

15.00 **Скворцов Иван Юрьевич** "Принципы формования волокон из растворов полимеров: от анализа взаимодействий полимер-растворитель к условиям выделения полимеров из жидких струй с формированием твердых волокон"

15.20 **Кузин Михаил Сергеевич** "Устойчивость вязкоупругих струй растворов полимеров"

15.35 **Шмуклер Людмила Экрамовна** "Полимерные мембраны на основе PVdF-HFP и протонных ионных жидкостей"

15.50 **Диденко Андрей Леонидович** "Получение новых мембранных пленочных и нетканых материалов на основе сополи(уретан-имидов) и полиимидов"

16.05 **Каюмов Руслан Рифатович** "Полимерные катионпроводящие электролиты для литиевых и натриевых источников тока"

16.20 **Лочина Анна Александровна** "Натрий-ионные аккумуляторы с полимерным электролитом на основе Нафион- Na^+ , пластифицированного смесью этиленкарбонат-сульфолан"

16.35 **Ваганов Глеб Вячеславович** "Углепластики на основе частично-кристаллического полиимидного связующего, модифицированного углеродными наночастицами"

16.45 Перерыв

16.50 Захаревич Анастасия Анзоровна "Химическая модификация диацетата целлюлозы для получения высокопористых микрочастиц"

17.05 Кузнецова Екатерина Владимировна "Влияние природы общего органического растворителя на самоорганизацию биосовместимых амфифильных блок-сополимеров D,L-лактида и оксида этилена в водном растворе"

17.20 Нестерова Наталья Александровна "Противовирусные сополимеры N-виниламидов с ароматическими кислотами"

17.35 Сажина Юлия Александровна "Сополимеры N-винилпирролидона с кумарином и оксикоричной кислотой, обладающие противовирусной активностью"

17.50 Яхина Анастасия Руслановна "Эффективные полимерные биоразлагаемые абсорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов"

18.05 Курбанбаева Арзигул Эркиновна "Синтез и исследование высокомолекулярных поверхностно - активных веществ на основе акриловой кислоты с производными малеиновой кислоты"

18.20 Куркин Тихон Сергеевич "Гибридные графит/наноалмазные углеродные наночастицы и их применение в качестве модельных наполнителей для полимерных композиционных материалов"

18.35 Лебедев Олег Владимирович "Особенности твердофазной переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена в присутствии наночастиц различного типа"

24 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

9.00 Самсонов Владимир Михайлович "О поверхностном предплавлении металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование"

9.40 Гатин Андрей Константинович "Диагностика структуры и управление физико-химическими свойствами наночастиц металлов и их оксидов"

10.20 Гришин Максим Вячеславович "Сверхвысоковакуумная сканирующая туннельная спектроскопия как метод исследования единичных нанесенных наночастиц"

10.40 Трахтенберг Леонид Израйлевич "Механизм реакции водорода с адсорбированным кислородом на поверхности наночастиц In_2O_3 "

11.00 Перерыв

11.05 Лебедев Николай Геннадьевич "Пьезорезистивные свойства графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций"

11.20 Лебедева Ольга Сергеевна "Влияние точечных дефектов замещения на эластопроводимость германеновых нанолент"

11.35 Асанов Игорь Петрович "Исследование электронной структуры соединений осмия рентгеноспектральными методами"

11.50 Балдин Егор Дмитриевич "Получение наноразмерных гексагональных соединений типа $\text{La}_{18}\text{M}_{10}\text{O}_{57}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с использованием метода механоактивации"

12.05 Суясова Марина Вадимовна "Синтез, структурные особенности и свойства водорастворимых производных фуллеренов и эндометаллофуллеренов"

12.20 Бахметьев Максим Владимирович "Необратимый эффект деградации обменного смещения при термоциклировании гетероструктуры NiFe/IrMn "

12.35 Пахомов Георгий Львович "Структура молекул и агрегатов петропорфирина VO-EtioP-III"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

15.00 Товбин Юрий Константинович "Второе начало термодинамики и кинетические уравнения неидеальных реакционных систем"

15.40 Чернозатонский Леонид Александрович "Твистроника скрученных структур из 2D слоев графена и h-BN"

16.20 Чайкина Юлия Александровна "Парная корреляционная функция и особенности локального движения в критическом CO_2 в нано- и мезоскопическом масштабе длин."

17.00 Перерыв

17.10 Мартаков Илья Сергеевич "Эмульсии Пикеринга стабилизированные полисахаридными нанокристаллами, неорганическими наночастицами и их гетероагрегатами: перспективы использования в биомедицине"

17.25 Зайцева Елена Сергеевна "Определение областей фаз в порах и поиск двухфазного равновесия флюида в порах"

17.40 Рошаль Сергей Бернардович "Особенности упаковки белков в икосаэдрических вирусных оболочках, состоящих из одинаковых структурных единиц "

17.55 Коневцова Ольга Викторовна "Физико-химические механизмы управляющие созреванием флавивирусов"

18.10 **Голушко Иван Юрьевич** "Электростатическая модель, описывающая процесс созревания оболочек вирусов Денге и Зика"

18.25 **Чалин Дмитрий Вадимович** "Теория Ландау и самосборка сферических нанокластеров и наночастиц с кубической симметрией"

18.40 **Гурина Дарья Леонидовна** "Структурные и динамические свойства ионных жидкостей в заряженных углеродных нанопорах. Молекулярно-динамическое моделирование"

25 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (Перспективные функциональные наноматериалы, гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, элементарные процессы)

1. **Бураков Александр Евгеньевич** "Эффективный углеродный сорбент, синтезированный гидротермальной карбонизацией отходов рапса"

2. **Буракова Ирина Владимировна** "Гидротермальный синтез композита на основе растительного сырья, декорированного железом, для сорбции синтетических красителей"

3. **Васильева Дарья Николаевна** "Исследование кристаллических ортофосфатов церия(IV) в качестве новых неорганических солнцезащитных материалов"

4. **Колмаков Валерий Германович** "Исследование электрохимической стабильности высоковольтных борсодержащих электролитов для литий-ионных аккумуляторов"

5. **Крутько Виктория Анатольевна** "Люминесцентные свойства боратовольфраматов $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y(\text{BWO}_6)$, полученных методом Печини"

6. **Кузнецова Татьяна Сергеевна** "Влияние щелочной активации на пористую структуру гидротермального углерода, синтезированного из шрота подсолнечника"

7. **Миронюк Владислав Николаевич** "Особенности формирования плавающих слоев и пленок ПП на твердых подложках, сформированных при различной pH субфазы"

8. **Пуха Владимир Егорович** "Структура и свойства фторуглеродных покрытий, осажденных под воздействием ускоренных ионов фуллеренов C_{60} и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ "

9. **Рыбкина Анна Алексеевна** "Электронная структура графена на SiC(0001), полученного интеркаляцией благородных металлов"

10. **Уваров Валерий Иванович** "Энергоэффективный синтез высокопористой функциональной керамики с высокой температурной, химической и радиационной стойкостью на основе оксида скандия"

11. **Чибриков Антон Сергеевич** "Эластопроводимость германеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями "

12. **Баташев Сергей Александрович** "Совмещенный в одном реакторе процесс каталитического синтеза 2-гексилгептаноата из гексанола-2 и СО"
13. **Гаврилов Владислав Константинович** "Новый хиральный P,S-диамидофосфит в Pd-катализируемом аллильном замещении"
14. **Грачев Данил Юрьевич** "Дегидрирование кумола в α -метилстирол на пористых каталитических конвертерах"
15. **Кротова Ирина Николаевна** "Синергизм кобальта и платины в катализе селективного окисления СО на цеолитах Co/Pt/ZSM-5, полученных на основе ацетатных комплексов платины"
16. **Манекина Алина Владимировна** "Закономерности превращения этанола в 1-бутанол на биметаллических катализаторах, содержащих медь и металлы триады железа"
17. **Рудь Екатерина Сергеевна** "Новый P*-монодентатный бициклоамидофосфит в Pd-катализируемом энантиоселективном аллильном аминировании"
18. **Севостьянова Надежда Тенгизовна** "Карбонилирование октена-1 с использованием гомогенных каталитических систем на основе Co(II)"
19. **Столяров Игорь Павлович** "Новые ацетатные прекурсоры для платиновых нанесенных катализаторов"
20. **Трунина Валерия Михайловна** "Новые диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых асимметрических превращениях"
21. **Фирсин Илья Дмитриевич** "Новый лиганд на основе TADDOL в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения"
22. **Чучелкин Илья Валерьевич** "Гемилабильные P,S-диамидофосфиты в асимметрическом катализе"
23. **Шилина Марина Ильинична** "Влияние структуры цеолита на синергизм меди и церия в катализе селективного окисления СО на Cu/Ce модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA"
24. **Баташев Сергей Александрович** "Влияние параметров совмещенного модельного процесса на основе циклогексанола и СО на скорость образования циклогексилциклогексанкарбоксилата"
25. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 1,1,8,8-тетракис(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии"
26. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 6-Азидо-2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-4-(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина методами ДСК, ТГ, ИК- и масс-спектрометрии"
27. **Ильина Марина Анатольевна** "Оценка времени срабатывания ресурса масел для авиационных ГТД"
28. **Родионов Алексей Игоревич** "Способ регистрации временной задержки оптических фотонов относительно рентгеновских исходящих от образца облучаемого рентгеновским излучением"
29. **Родионов Игорь Дмитриевич** "Определение коэффициента экстинкции атмосферы для наклонной трассы распространения волн УФ-С диапазона над морем"

30. **Степанов Илья Георгиевич** "Распределение концентраций ионов во влажном воздухе тропосферы"
31. **Ульянов Алексей Владимирович** "Определение состава углеводородных ракетных топлив современными хроматографическими методами"
32. **Четвериков Артём Олегович** "Влияние электрического поля на кинетику рекомбинации носителей заряда на квази-одномерном молекулярном проводнике"
33. **Бердинский Виталий Львович** "Генерация электронно-возбужденных частиц в процессах "state" селективной рекомбинации"
34. **Гапанович Михаил Вячеславович** "Исследование влияния стехиометрии на структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)"
35. **Карелин Александр Иосафович** "Строение и протонная проводимость гель - электролита на основе гидратированного диоксида олова и серной кислоты"
36. **Маркова Ангелина Вячеславовна** "Особенности резонансного захвата электронов структурными аналогами ванилина"
37. **Сафронов Алексей Михайлович** "Диссоциативные распады отрицательных ионов бромсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий"
38. **Таможникова Вероника Сергеевна** "Исследование фотофизики люминесцентных гелиценов"
39. **Морозов Игорь Ильиодорович** "Окисление толуола в воздухе"
40. **Шутилов Алексей Александрович** "Разработка и исследование высокоактивных, термостабильных и устойчивых к закоксовыванию катализаторов на основе никельзамещенных алюминатов кобальта в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ"
41. **Симонов Михаил Николаевич** "Исследование кинетических закономерностей протекания процесса углекислотной конверсии метана в непрерывном и импульсном режимах"
42. **Атласов Валентин Русланович** "Конверсия углеводородов прямогонной дизельной фракции путем глубокого каталитического крекинга на цеолитных катализаторах"
43. **Беденко Станислав Павлович** "Получение компонентов ценных продуктов нефтехимии и компонентов моторных топлив с помощью каталитической переработки полимерных отходов"
44. **Малявин Владислав Витальевич** "Конверсия нафтенно-ароматических углеводородов дизельной фракции путем глубокого каталитического крекинга на цеолитных катализаторах"
45. **Паланкочев Тимур Ахметович** "Влияние свойств гетерогенного катализатора на протекание синтеза оксиметиленовых эфиров из метанола и формальдегида на примере цеолитов и гетерополиоксидов"
46. **Рогачева Анна Александровна** "Деполимеризация полиолефинов с получением ценных мономеров"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Ростовщикова Т.Н.

16.00 **Шикин Александр Михайлович** "Топологический фазовый переход в антиферромагнитном топологическом изоляторе MnBi_2Te_4 с позиций возможности реализации аксионного состояния в твердом теле. $\text{MnBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Sex}$ "

16.40 **Будков Юрий Алексеевич** "Статистическая теория макроскопических сил в пространственно-неоднородных ионных жидкостях"

17.20 **Мельгунов Максим Сергеевич** "О необходимости уточнения методов расчёта распределений мезопор по размерам с учётом химии поверхности"

17.35 Перерыв

17.30 **Куницына Екатерина Игоревна** "Полевой и химический контроль магнитной релаксации одноионного магнетика Er^{3+} , помещенного в ферромагнитную матрицу"

17.45 **Сергеевичев Давид Сергеевич** "Модификация поверхности имплантатов пленочными гетероструктурами на основе благородных металлов"

18.00 **Тухбатуллин Адис Анисович** "Сонотриболюминесцентный способ определения содержания ароматических соединений в нефтепродуктах"

18.15 **Рыбкин Артем Геннадиевич** "Особенности ферромагнетизма в графене и нижележащем монослое Au: ARPES, STM и DFT исследования"

18.30 **Дохликова Надежда Владимировна** "Восстановление оксидов меди монооксидом углерода при приложенном потенциале"

18.45 **Руденко Екатерина Игоревна** "Адсорбция водорода и кислорода на поверхности наночастиц благородных и переходных металлов, нанесённых на графит"

26 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Шмидт А.Ф.

9.00 **Флид Виталий Рафаилович** "Каталитическая химия напряженных карбоциклических соединений. Реакции с переносом водорода"

9.40 **Гаврилов Константин Николаевич** "Гетеродонорные лиганды в энантиоселективном палладиевом катализе"

10.00 **Исупова Любовь Александровна** " $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ перовскиты в реакции высокотемпературного разложения закиси азота"

10.15 **Севостьянова Надежда Тенгизовна** "Каталитические системы алкоксикарбонилирования алкенов, свободные от сильных Н-кислот"

10.30 Перерыв

10.40 **Богомоллова Татьяна Сергеевна** "Влияние состава и способа активации на поведение $\text{NiMo}/\text{ZSM-23-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроизомеризации n-алканов"

10.55 **Мариковская Софья Марковна** "Изучение механизма активации H_2O_2 на Zr центрах на примере полиоксометаллата структуры Кеггина"

11.10 **Глухов Александр Александрович** "Влияние кислорода на электроокисление серебра"

11.25 **Васютин Павел Романович** "Получение смешанных La-Al-оксидов с использованием обработки в среде водного флюида"

11.40 **Бельмесов Андрей Александрович** "Зависимость электрокаталитической активности платинового катализатора от состава каталитического слоя"

Вечерняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Флид В.Р.

16.00 **Шмидт Александр Федорович** "Новые подходы к исследованию катализа в условиях нестационарности катализатора"

16.40 **Волкова Нина Николаевна** "Каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pt, Pd, Ni и TiO_2 в реакциях термического разложения поликарбонатных пленок"

16.55 **Митченко Сергей Анатольевич** "Варьирование селективности низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша путем рециркуляции хвостовых газов"

17.10 **Краснякова Татьяна Вадимовна** "Две стратегии C-C сочетания при катализе иодидными комплексами платины(II)"

17.25 Перерыв

17.30 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Конверсия этанола в компоненты топлив и продукты нефтехимии на цеолитных катализаторах"

17.45 **Дементьев Константин Игоревич** "Каталитические процессы синтеза низкоуглеродных топлив и мономеров"

18.00 **Федотов Алексей Станиславович** "Особенности получения синтез-газа, высокоочищенного водорода и широкой гаммы востребованных мономеров в

каталитических мембранных реакторах на основе пористых керамических конвертеров"

18.15 **Константинов Григорий Игоревич** "Получение углеродного адсорбента из лигнина с применением микроволнового излучения "

18.30 **Багдатов Руслан Айдынович** "Синтез 1-бутанола из этанола в присутствии Cu/Al₂O₃ катализаторов"

27 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

Перспективные функциональные наноматериалы

Ведущий: к.ф.-м.н. Гатин А.К.

9.00 **Бедило Александр Федорович** "Особенности синтеза высокодисперсных аэрогелей алюминатов кальция и катализаторов на их основе"

9.15 **Пигальский Константин Сергеевич** "Магнитные и сверхпроводящие свойства ВТСП $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$, синтезированных с применением золь-гель технологии "

9.30 **Петров Валерий Алексеевич** "Новые гибридные нанокомпозиты на основе полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты, высокопористого углерода и наночастиц магнетита"

9.45 **Жужгов Алексей Викторович** "Синтез и исследование физико-химических свойств сложных Co- и Ni- алюминиевых систем на основе продуктов центробежной термической активации кристаллического гиббсита"

10.00 **Тронеv Илья Валерьевич** "Синтез композитных материалов на основе фосфорилированной целлюлозы и диоксида церия "

10.15 Перерыв

10.20 **Пуха Владимир Егорович** "Влияние добавки азота на структуру и электрохимические свойства нанокомпозитов, осажденных из ускоренных ионов C₆₀"

10.35 **Титова Анна Владимировна** "Исследование взаимодействия молекул фуллерена с азотсодержащим растворителем"

10.50 **Сироткин Николай Александрович** "Синтез и характеристики материалов на основе графена, полученных в плазме подводного импульсного разряда постоянного тока"

11.05 **Шебанов Михаил Сергеевич** "Увеличение прочности при сдвиге на границе матрица/волокно при обработке поверхности арамидного волокна модифицированными углеродными нанотрубками"

11.20 **Шарапова Анжелика Валерьевна** "Скрининг сокристаллов кардиоваскулярного карведилола"

11.35 **Демина Варвара Анатольевна** "Особенности деградации биополимерных нанокомпозитов в условиях *in vitro*"

11.50 **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Современные подходы к созданию материалов с низкой отражающей способностью"

12.05 **Иким Мария Ильинична** "Синтез, структура, проводящие и сенсорные свойства металлоксидных нанокомпозитов на основе оксида индия"

Вечерняя сессия

Элементарные процессы, кинетика и динамика химических реакций, химическая радиоспектроскопия,

Ведущий: д.ф.-м.н. Гришин М.В.

15.00 **Пшеничнюк Станислав Анатольевич** "Глубокие состояния отрицательных ионов органических кислот, наблюдаемые в спектроскопии диссоциативного захвата электронов"

15.15 **Поляков Николай Эдуардович** "Физико-химические подходы к изучению элементарных механизмов антиоксидантной активности глицирризина"

15.30 **Лебедев-Степанов Петр Владимирович** "Спектр фотодиссоциации молекул с учетом параметрического уширения вибронных уровней"

15.45 **Асфандиаров Наиль Лутфурахманович** "Нековалентные структуры анионов, образующихся при диссоциативном захвате электронов галогенированными ароматическими молекулами"

16.00 Перерыв

16.10 **Чесноков Евгений Николаевич** "Эффект Фарадея на линии гидроксильного радикала в области первого обертона"

16.25 **Горячев Николай Сергеевич** "Кинетики элементарных химических реакций в пространстве спектров оптической плотности"

16.40 **Ахуньянов Артур Ринатович** "Влияние добавок H_2O и CO_2 на процесс газофазной конверсии метана в синтез-газ с учетом образования частиц сажи"

16.55 **Васильев Сергей Геннадьевич** "Многоквантовая динамика ЯМР в квазиодномерных зигзагообразных цепочках протонов в монокристалле гамбергита, $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$ "

18.00 Закрытие Симпозиума

28 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Отъезд участников

Лекции

Статистическая теория макроскопических сил в пространственно-неоднородных ионных жидкостях

Будков Ю.А.^{1,2}

1. МИЭМ им. А.Н. Тихонова, НИУ ВШЭ, Москва

2. ИХР РАН им. Г.А. Крестова, Иваново

В ходе доклада мы ознакомим вас с последними результатами исследований нашей группы по формулировке статистической теории макроскопических сил в пространственно неоднородных ионных жидкостях и растворах электролитов [1-4]. Из первых принципов равновесной статистической физики будет получено выражение термодинамического потенциала неоднородной ионной жидкости как функционала локального электростатического потенциала как для случая простых моделей неполяризуемых ионов с неявным учетом молекулярного растворителя, так и в случае моделей с учетом ориентационной и статической поляризуемостей ионов и явного учета молекул полярного растворителя. Будут получены модифицированные уравнения Пуассона-Больцмана как уравнения Эйлера-Лагранжа для большого термодинамического потенциала. Применяя первую теорему Нётер к большому термодинамическому потенциалу, мы получим условие локального механического равновесия, выраженного через соответствующий тензор напряжений и объемные плотности внешних сил. Используя условие механического равновесия и выражение для тензора напряжений, будет получено выражение для расклинивающего давления в пленках ионных жидкостей и растворов электролитов, обобщающее выражение в рамках теории ДЛФО.

Далее будет представлено обобщение теории на случай растворов полиэлектролитов и полимерных ионных жидкостей. Для этого случая будет получен тензор напряжений, содержащий кроме изотропного гидростатического тензора и тензора Максвелла, *конформационный* тензор напряжений, возникающий вследствие конформационной энтропии полимерных цепей (энтропии Лифшица). Далее будет обсуждено поведение расклинивающего давления в растворах полиэлектролитов, заключенных внутри плоских заряженных нанопор.

Наконец, будет показано как применение второй теоремы Нётер к термодинамическому потенциалу неоднородной жидкости, записанному в общековариантной форме (в произвольной криволинейной системе координат или заданного на произвольном гладком многообразии), позволяет получить тензор напряжений как вариационная производная термодинамического потенциала по метрическому тензору. Представленный метод будет применен к выводу тензора напряжений для нескольких моделей неоднородных ионных жидкостей.

В заключение, разработанный подход будет применен для случая, когда существенны термические флуктуации параметра порядка, т.е. за пределами приближения среднего поля. С использованием функционального

преобразования Лежандра, будут получены флуктуационные поправки к тензору напряжений.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21-11-00031).

Литература

1. *Budkov Y., Kalikin N. Macroscopic forces in inhomogeneous polyelectrolyte solutions* // Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. 2023. Vol. 107. No. 2. Article 024503.
2. *Budkov Y., Kalikin N. Dielectric mismatch effects on polyelectrolyte solutions in electrified nanopores: Insights from mean-field theory* // Polymer Science Series C. 2023 (in press).
3. *Budkov Y., Kolesnikov A. Modified Poisson–Boltzmann equations and macroscopic forces in inhomogeneous ionic fluids* // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. 2022. Vol. 2022. Article 053205
4. *Brandyshev P. Budkov Y. Noether's second theorem and covariant field theory of mechanical stresses in inhomogeneous ionic liquids* // The Journal of Chemical Physics 2023. Vol. 158. Issue 18

Диагностика структуры и управление физико-химическими свойствами наночастиц металлов и их оксидов

Гатин А.К.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

В сообщении представлены результаты цикла работ, посвященных диагностике структуры, электронных, магнитных, адсорбционных и реакционных свойства единичных наночастиц и нанокластеров некоторых металлов и их оксидов с субнанометровым пространственным разрешением, а также выявлению возможности управления указанными свойствами.

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) установлены структура, электронные и адсорбционные свойства единичных наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Выявлено влияние упорядоченности атомной структуры наночасти никеля на их адсорбционные свойства. Продемонстрирована локальная неоднородность адсорбционных свойств наночастиц золота, никеля и платины в процессах хемосорбции молекулярного водорода на поверхности золота, окисления никеля молекулярным кислородом и восстановления окисленной поверхности наночастиц платины молекулярным водородом и монооксидом углерода.

Определены морфология и параметры единичных электронных ловушек на поверхности пленок, сформированных наночастицами оксида олова (SnO_2) и оксида цинка (ZnO).

На уровне единичных адсорбционных комплексов установлены параметры взаимодействия молекулярного азота с нанокластерами платины и титана. Продемонстрирована возможность управляемого роста и обратимой локальной модификации оксидных фаз титана с помощью методов СТМ/СТС.

Экспериментально доказана возможность управления процессами диссоциативной адсорбции водорода на поверхности единичных наночастиц золота а также формирования нитридоподобных структур на поверхности нанокластеров титана при взаимодействии с азотом за счет приложения электрического поля.

Продемонстрирована возможность управления процессами восстановления единичных окисленных наночастиц меди при взаимодействии с СО за счет ориентации молекул оксида углерода в электрическом поле.

Экспериментально доказана возможность и предложен алгоритм управления намагниченностью ферромагнитных наночастиц за счет воздействия поляризованного тока в контакте СТМ.

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

Ультракороткий хроматомасс-спектрометрический анализ клеточных протеомов и его применение в биомедицине

Горшков М.В.

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

Быстрое развитие «омиксных» наук и технологий привело к созданию концепции персонализированной медицины, в основе которой терапевтические методы и подходы к лечению заболеваний человека основываются на индивидуальных особенностях «омиксных» профилей клеток организма. Масс-спектрометрия в сочетании с жидкостной хроматографией играет ключевую роль в таком анализе, идентифицируя белки на основе точного измерения масс протеолитических пептидов и их фрагментов. Однако, необходимость использования фрагментации пептидов приводит к тому, что полнопротеомный анализ только одной пробы занимает несколько часов инструментального времени, что ограничивает широкое внедрение протеомики в практику клинических и популяционных биомедицинских исследований, где требуется в течении короткого времени осуществлять полнопротеомный анализ десятков тысяч проб. В последние годы нами был развит принципиально новый метод полнопротеомного анализа, позволяющий исключить стадию фрагментации, что дает возможность использования ультракоротких (до нескольких минут) времен разделения смесей пептидов. Идентификация белков в методе осуществляется на основе измерения и обработки только масс-спектров пептидов, без измерения спектров фрагментации, для чего была разработана специализированная поисковая платформа, основанная на алгоритмах машинного обучения. В настоящее время метод позволяет достичь глубины анализа в 2000 белков для протеомов клеточных линий человека при использовании 5-ти минутных градиентов, что сравнимо с эффективностью стандартного многочасового анализа на основе фрагментации. Важно, что метод дает более высокую точность количественных измерений за счет более высокого покрытия последовательностей идентифицированных белков. В докладе будут обсуждаться возможности разработанной технологии в количественной протеомике, результаты сравнения метода с широко используемыми в настоящее время подходами, а также первые применения метода в решении биомедицинских задач, таких как поиск мишеней лекарственного воздействия и механизмов действия химиотерапевтических препаратов на моделях раковых клеточных линий.

Работа поддержана РНФ, грант №20-14-00229-П.

Контролируемый синтез функциональных полимеров по механизму с переносом атома в условиях термического и фотохимического инициирования

Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород

Контролируемая радикальная полимеризация – одно из актуальных направлений синтетической химии полимеров, представляющее несомненный интерес в плане направленного синтеза функциональных полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик.

Рассмотрены новые подходы к контролируемому синтезу полимеров в условиях радикального инициирования с переносом атома с участием комплексов металлов переменной валентности, в частности железа, меди и рутения как катализаторов (Atom Transfer Radical Polymerization). Оценено влияние электронного строения метала, а также лигандного окружения и инициатора на процесс полимеризации. В частности, показано, что использование тандемного катализа, а также бифункциональных инициаторов позволяет существенно повысить эффективность процесса полимеризации, в том числе в плане целенаправленного влияния на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров.

На основе доступных и широко используемых в аналитической химии и гистологии красителей предложены оригинальные органические фотокатализаторы нового типа для проведения контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома без использования металлокомплексов (Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization). В частности высокую эффективность в плане инициирования полимеризации метакриловых мономеров и регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров показали сопряженные органические соединения на основе феназина и его производных: метиленового синего, сафранина Т, нейтрального красного и других. Показано, что указанные катализаторы способны генерировать радикалы при взаимодействии с галогенсодержащими производными углеводородов в мягких температурных условиях (комнатная температура), причем как при облучении светом ультрафиолетового диапазона, так видимой области спектра. С практической точки зрения важно, что в присутствии активаторов восстановительного типа, в частности ряда аминов, возможно протекание радикальной полимеризации как в аэробных, так и анаэробных условиях, причем до высоких степеней превращения мономера.

Проведен сравнительный анализ эффективности процессов Atom Transfer Radical Polymerization и Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00130).

Ядерный спиновый катализ в биомолекулярных нанореакторах: экспериментальные факты и перспективы

Кольтовер В.К.

ФИЦ ПХ и МХ РАН, Черноголовка, Московская область

В химической физике магнитно-изотопные эффекты (МИЭ) известны давно [1]. Недавно МИЭ были открыты в экспериментах с бактериальными и дрожжевыми клетками, обогащенными магнитным изотопом магния, ^{25}Mg . Например, клетки дрожжей, обогащенных ^{25}Mg , восстанавливаются после облучения, рентгеновского или коротковолновым УФ, вдвое быстрее, чем клетки, обогащенные немагнитным изотопом, ^{24}Mg [2, 3]. Каталитические эффекты магнитного ^{25}Mg обнаружены в реакции гидролиза АТФ, катализируемой миозином - важнейшим молекулярным мотором биоэнергетики. Скорость ферментативного гидролиза АТФ в среде с ^{25}Mg в два раза выше, чем скорости в средах с немагнитными изотопами ^{24}Mg или ^{26}Mg . Аналогичный каталитический эффект обнаружен в экспериментах с цинком в качестве кофактора миозина. Скорость ферментативного гидролиза АТФ в реакционной среде с магнитным изотопом, ^{67}Zn , выше на 40-50 % по сравнению со скоростями в средах с немагнитными ^{64}Zn или ^{68}Zn [4].

МИЭ однозначно свидетельствует, что в хемомеханическом процессе, катализируемом молекулярным мотором, имеется лимитирующая стадия, которая зависит от электронного спинового состояния реагентов, и эта стадия ускоряется ядерным спином магнитного изотопа - ядерный спиновый катализ. Можно предположить, что энергии, выделяемой при гидролизе АТФ, недостаточно для электронно-конформационного возбуждения макромолекулы фермента в синглетное состояние. Этой энергии достаточно для перехода в более низкое триплетное состояние ($S = 1$), но такой переход из основного состояния ($S = 0$) запрещен законом сохранения электронного спина. Ядерный спин изотопа устраняет это препятствие, тем самым ускоряя хемомеханический цикл реакции [5]. Детальные механизмы ядерного спинового катализа в биомолекулярных моторах и перспективы применения магнитных изотопов в медицинской физике – задачи дальнейших исследований.

1. Бучаченко А.Л. Успехи физ. наук, 2019, 189, 47-54.
2. Авдеева Л.В., Кольтовер В.К. Вестн. Моск. ун-та, сер. 2 «Химия». 2016, 57, 145-153.
3. Avdeeva L.V., Evstyuhina T.A., Koltover V.K., Korolev V.G., Kutlakhmedov Y.A. Nucl. Phys. At. Energy, 2019, 20, 271-277.
4. Кольтовер В.К., Лабынцева Р.Д., Карандашев В.К. Биофизика, 2020, 65, 493-503.
5. Кольтовер В.К. Изв. АН. Сер. хим., 2021, № 9, 1633-1639.

Поиск новой физики на молекулах

Петров А.Н.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,2}, Титов А.В.^{1,2}

1. Отделение перспективных разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина
2. Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Одними из наиболее перспективных для поиска новой физики за рамками стандартной модели являются эксперименты по поиску электрического дипольного момента электрона ($e\text{ЭДМ}$, d_e) и других проявлений нарушения пространственной четности (P) и временной инвариантности (T) на полярных молекулах с атомами тяжелых элементов.

Недавно на катионе HfF^+ получено новое ограничение на $e\text{ЭДМ}$ $d_e < 4 \cdot 10^{-30}$ е·см [1]. Помимо измерения $e\text{ЭДМ}$ с высокой точностью измеряется сверхтонкая структура Ω -дублетов во внешних *вращающихся* электрических и магнитных полях. Нами развит метод расчета соответствующих величин [2,3], который учитывает множество возмущений в спектре молекулы. Результаты наших расчетов [4] идеально воспроизвели экспериментальные данные.

Обоснование экспериментальных данных из первых принципов очень важно для развития современной молекулярной теории, для понимания возможных систематических ошибок в эксперименте и перспектив дальнейших исследований.

1. T. S. Roussy, L. Caldwell, T. Wright, W. B. Cairncross, Y. Shagam, K. B. Ng, N. Schlossberger, S. Y. Park, A. Wang, J. Ye, E. Cornell (2022), <https://arxiv.org/abs/2212.11841>
2. A. N. Petrov, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov, *Zeeman interaction in the $^3\Delta_1$ state of HfF^+ to search for the electron electric dipole moment*, Phys.Rev.A, **96**, 022508 (2017)
3. A.N. Petrov, *Systematic effects in the HfF^+ -ion experiment to search for the electron electric dipole moment*, Phys.Rev.A, **97**, 052504 (2018)
4. Alexander N. Petrov, Leonid V. Skripnikov, and Anatoly V. Titov, *Revisited T , P -odd spin-rotational Hamiltonian of HfF^+ for precise $e\text{EDM}$ measurements*, (2023), <https://arxiv.org/abs/2302.02856>

Теорема Купманса и правила отбора в ионизационных спектрах орбитально вырожденных систем

Плахутин Б.Н.

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

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

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

Теорема Купманса		Эксперимент
$C(^3P) \longrightarrow C_{2s}^+(^4P)$	16.082	16.592
$C(^3P) \xrightarrow{\text{X}} C_{2s}^+(^2D)$	20.790	20.547
$C(^3P) \longrightarrow C_{2s}^+(^2P)$	25.431	24.976
$C(^3P) \xrightarrow{\text{X}} C_{2s}^+(^2S)$	23.173	23.220

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

Работа поддержана грантом Миннауки РФ для ФИЦ ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390008-4).

- [1] B.N. Plakhutin, “Koopmans' theorem in the Hartree-Fock method. General formulation”, *J. Chem. Phys.* **148**, 094101 (2018).
- [2] B.N. Plakhutin, “Koopmans' Theorem and Selection Rules for One-Electron Ionization Processes in Orbitally Degenerate Systems”, *J. Chem. Phys.* **157**, 174103 (2022).

Новые подходы к синтезу наноструктурированных катализаторов полного и селективного окисления СО

Ростовщикова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В работе будут рассмотрены современные тенденции в синтезе катализаторов полного и селективного окисления СО на основе наночастиц благородных металлов и оксидов переходных металлов. Окисление СО широко используется в фундаментальных исследованиях в качестве модели для анализа строения активных центров и ключевых стадий гетерогенно-каталитических процессов. Эта реакция также важна с точки зрения удаления опасных загрязнителей окружающей среды, в первую очередь, выхлопных газов автомобилей. В связи с развитием водородной энергетики и ростом потребностей в сверхчистом водороде в последнее время усилился интерес к селективному окислению СО в присутствии избытка водорода. 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. В работе будут продемонстрированы результаты совместных исследований, выполненных в МГУ, Физико-техническом институте АН (Санкт-Петербург), Институте катализа СО АН (Новосибирск), ФИЦ химической физики АН и Институте общей и неорганической химии АН (Москва), по синтезу и применению наноструктурированных катализаторов в окислении СО в инертной атмосфере, в условиях работы трехмаршрутных катализаторов и в избытке водорода. Для разных типов систем на основе наночастиц металлов (Pt, Pd) и оксидов (Co и Ce), нанесенных на оксидные и алюмосиликатные носители, будет рассмотрено влияние методов и условий синтеза на дисперсность и распределение активной фазы на поверхности носителя, взаимодействие компонентов катализатора между собой и с носителем, определяющие каталитическое поведение. 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 одностадийные методы нанесения наночастиц металлов с использованием лазерной абляции. Будут продемонстрированы возможности техники лазерного электродиспергирования для синтеза моно- и биметаллических катализаторов и показаны возможности совместного использования этого метода в сочетании с химическим модифицированием носителей.

В работе приведены результаты, полученные с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ.

О поверхностном предплавлении металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование

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

С использованием изотермической молекулярной динамики и метода погруженного атома моделировалось плавление металлических наночастиц (Au, Ag, Cu, Ni и Pb). Наиболее детально было исследовано плавление наночастиц Au и Ag, поскольку для них имеются некоторые экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования других авторов. Сначала были проанализированы температурные зависимости потенциальной составляющей удельной внутренней энергии и степени кристалличности, найденные в процессе нагревания наночастиц. Мы обнаружили, что результаты, полученные для наночастиц размером около 4 и 8 нм, демонстрируют непрерывное плавление, что согласуется с экспериментальной работой [1].

Используя зависимость удельной потенциальной энергии от расстояния до центра масс наночастиц и анализируя локальную атомную структуру методом SNA, было показано, что непрерывное плавление наночастицы происходит по механизму поверхностного предплавления. Затем был оценен коэффициент самодиффузии в поверхностных слоях наночастиц Au и Ag. Было обнаружено, что по порядку величины (10^{-9} м²/с) наши результаты согласуются со значениями коэффициента самодиффузии в расплавах Au и Ag при температурах плавления их объемных фаз.

Сочетая в молекулярно-динамических экспериментах непрерывный нагрев наночастиц Au с их отжигом при некоторых фиксированных температурах, было подтверждено наличие наночастице поверхностного жидкоподобного слоя, находящегося в равновесии с кристаллическим ядром. Толщина этого поверхностного слоя закономерно увеличивается с ростом температуры. Таким образом, механизм нуклеации и роста жидкоподобного поверхностного слоя наиболее адекватен предплавлению металлических наночастиц. Основное содержание данного сообщения отражено в нашей недавней публикации [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00414, <https://rscf.ru/project/23-22-00414/>.

1. Foster DM, Pavloudis T, Kioseoglou J, Palmer RE (2019). Nature Com 10:2583. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10713-z>
2. Samsonov VM, Talyzin IV, Vasilyev SA, Puytov VV, Romanov AA (2023) J Nanopart 25:105. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05743-0>

Использование молекул для высокоточных измерений свойств ядер

Скрипников Л.В.^{1,2}, Просняк С.Д.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

2. СПбГУ, Физический факультет, Санкт-Петербург

Молекулы можно использовать для прецизионного измерения свойств ядер, таких как магнитные дипольные, электрические квадрупольные и др. моменты. Эти фундаментальные свойства ядер необходимы для решения различных атомных задач, развития теории структуры ядра и др. В работе [1] было обнаружено сильное расхождение между теоретическим предсказанием [2] сверхтонкого расщепления в многозарядных ионах ^{209}Bi и экспериментом. Это расхождение получило название "загадка сверхтонкой структуры висмута". Нами установлено [3], что причиной расхождения является неправильное справочное значение магнитного момента ядра ^{209}Bi . Для решения этой задачи мы развили полностью релятивистский подход к вычислению констант экранирования, необходимых для извлечения значений магнитных моментов из данных экспериментов ЯМР на соединениях тяжёлых элементов. Этот подход был применён далее для уточнения магнитных моментов ядер ^{207}Pb [4], ^{185}Re , ^{187}Re [5]. В работе [5] мы впервые учли вклад эффекта распределения намагниченности конечного тяжёлого ядра в константу экранировки и показали, что этот эффект может быть важнее эффекта растворителя. В работе [6] нами предложен новый метод измерения анапольного момента ядра. Этот ядерный момент, возникает в результате нарушения пространственной чётности P во внутриядерных взаимодействиях и был измерен лишь 1 раз. В основе подхода лежит измерение P -нечётного вклада в спин-спиновое взаимодействие между ядрами молекулы. Разработанный нами теоретический метод является наиболее точным для решения задачи интерпретации этого эксперимента в терминах анапольного момента ядра. Работа поддержана грантом РНФ 19-72-10019-П.

[1] J. Ullmann, Z. Andelkovic, et al., Nat. Commun., 8, 15484 (2017).

[2] V.M. Shabaev et al, Phys. Rev. Lett., 86, 3959 (2001).

[3] L.V. Skripnikov, S. Schmidt, J. Ullmann, C. Geppert, F. Kraus, et al, Phys. Rev. Lett., 120, 093001 (2018).

[4] V. Fella, L.V. Skripnikov, W. Nörtershäuser, et al. Phys. Rev. Res. 2, 013368 (2020).

[5] L. V. Skripnikov, S. D. Prosnyak, Phys. Rev. C 106, 054303 (2022).

[6] J.W. Blanchard, D. Budker, D. DeMille, M.G. Kozlov, L.V. Skripnikov, Phys. Rev. Research 5, 013191 (2023).

Особенности химических реакций в ламинарных пламенах в бедных водородно-воздушных смесях

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Бетев А.С., Медведев С.П.
ФИЦ ХФ РАН, Москва.

Образование бедных водородно-воздушных смесей при технологических сбоях в энергетической и атомной промышленности может приводить к возникновению очагов пламени и их дальнейшему распространению. В результате возможны аварии с тяжелыми последствиями. В этой связи актуальной задачей является изучение распространения ламинарного пламени по таким смесям.

В настоящей работе проведено численное моделирование распространения ламинарного пламени для выявления факторов, определяющих кинетику химических реакций с учетом сложного характера взаимодействия диффузионных и тепловых потоков. Расчеты проводились с помощью модуля PREMIX программного комплекса CHEMKIN-Pro [1]. Установлено, что в бедных смесях H_2 –воздух происходит инверсивная смена кинетического механизма в сечении лежащим ниже характерной области конкуренции разветвления и обрыва цепи (так называемого *кроссовера*). Показано существенное влияние обеднения смеси на тепловыделение и скорость распространения ламинарного пламени S_L . Исследован характер чувствительности S_L к параметрам эффективности по соударениям с третьим телом для реакций рекомбинации, роль которых существенна. Установлено, что в начальной зоне пламени, несмотря на относительно низкую температуру ($T < 373$ K), происходят быстрые реакции, приводящие к регенерации атомов O и H в продуктах горения. Следствием этого является низкая чувствительность S_L к малым примесям ($< 1\%$), способным оказывать ингибирующее или промотирующее влияние на распространение пламени.

Работа выполнена по теме Госзадания ФИЦ ХФ РАН № 122040500073-4

Литература

1. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. Reaction Design: San Diego, 2011

Второе начало термодинамики и кинетические уравнения неидеальных реакционных систем

Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Математическая формулировка второго начала термодинамики записывается в виде неравенства $dS \geq dQ/T$ [1]. Чтобы рассчитать изменение энтропии в ходе процессов перехода между разными начальными и конечными состояниями необходимо знать состояния системы в двух точках (знак равенства относится к обратимым процессам.). Переход между начальными и конечными состояниями описывается кинетическими уравнениями, что определяет их ключевую важность для моделирования любых технологических процессов [2].

Обсуждаются возможности молекулярно - кинетического подхода на основе так называемой модели решеточного газа (МРГ) для самосогласованного описания скоростей элементарных стадий и равновесного состояния изучаемых систем. МРГ дает единый подход к моделированию процессов в трех агрегатных состояниях [3]. Она использует единый набор энергетических параметров для описания разных стадий многостадийного брутто-процесса как в кинетике, так и в равновесном состоянии.

Важным преимуществом МРГ является расширение теории химических превращений на неидеальные реакционные системы, которая учитывают влияние межчастичных взаимодействий и сохраняет эффекты корреляции между взаимодействующими частицами.

Рассмотрены ряд приложений МРГ к описанию кинетических процессов в твердофазных системах, в процессах переноса в пористых системах и для сверхкритических флюидов

Обсуждаются два уровня моделирования: традиционный, по описанию конкретных методов моделирования, и новый уровень обсуждения применимости МРГ связан с важным обстоятельством согласования со вторым началом термодинамики, когда модели для расчета скоростей стадий и равновесного распределения компонентов должны быть согласованы между собой. В противном случае модели будут относиться к разным классам, и их молекулярные параметры не будут сохраняться при обсуждении разных режимов протекания процесса, что затрудняет моделирование брутто-процессов.

[1] R. Clausius, *Mechanical Theory of Heat*. London, John van Voorst. 1867.

[2] Ю. К. Товбин // ЖФХ 2021. Т. 95. № 4. С. 483.

[3] Ю. К. Товбин Малые системы и основы термодинамики. М.: Наука, 2018. 403 с.

Каталитическая химия напряженных карбоциклических соединений. Реакции с переносом водорода

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

МИРЭА - Российский технологический университет,

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

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

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

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

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

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

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

**Парная корреляционная функция
и особенности локального движения в критическом CO₂
в нано- и мезоскопическом масштабе длин.**

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

По данным о малоугловом релеевском рассеянии света критическим CO₂ в работах [1,2] была восстановлена в аналитическом виде [3] зависимость дисперсии плотности и длины корреляций критических флуктуаций плотности от температуры. Это позволило авторам, отказавшись в подходе Орнштейна – Цернике как от предположения о равновесном характере критических флуктуаций, так и от техники преобразований Фурье, характерной для равновесной теории, впервые восстановить аналитический вид парной корреляционной функции критического состояния CO₂ непосредственно по данным эксперимента.

В отличие от функции Орнштейна – Цернике, которую рассматривают как основу полуфеноменологической теории критического состояния, полученная нами парная корреляционная функция определена на расстояниях от кинетического диаметра до бесконечности, где имеет экспоненциальную сходимость, и нормирована. Это позволяет использовать ее как основу для расчета уравнений состояния. Радиус парных корреляций R линейно растет с температурой при приближении к критической точке, мезоскопичен и является единственным пространственным масштабом среды.

Установлено специфическое свойство масштабной инвариантности, позволяющее изменением масштаба R менять заполнение частицами ямы потенциала межмолекулярного взаимодействия, не меняя аналитического вида парной корреляционной функции. В совокупности с данными по комбинационному рассеянию света критической средой оно позволило установить поведение парной корреляционной функции на наноскопических длинах и связать это поведение с формированием малых короткоживущих динамических кластеров [4].

Мы подробно сравним полученные результаты с результатами современной равновесной теории критического состояния (скейлинг) и обсудим их сходство и различие, так же, как и область их применения.

1. *Ju.A. Chaikina, S. Ya. Umanskii.* Chem.Phys. 2020. V.536. P.110795.
2. *Yu.A. Chaikina, S.Ya.Umanskii.* Russ. J. Phys. Chem. B., 2021, Vol. 15, No. 8, P.1266
3. *A.A. Lundin, Yu.A. Chaikina, A.I. Shushin, and S.Ya. Umanskii.* Russ. J. Phys. Chem. B., 2022, Vol. 16, No. 8, P. 1361.

Твистроника скрученных структур из 2D слоев графена и h-BN

Чернозатонский Л.А.
ИБХФ РАН, Москва

В настоящее время получило развитие новое направления в нанофизике – *твистроника*, в котором исследуется вопрос влияния угла поворота (скручивания) между слоями двумерных (2D) материалов (графенов и др.) на их физико-химические свойства [1].

Недавно же графеновые гетероструктуры вызвали большой интерес к новым результатам по индуцированному химическому превращению пленки из несколько слоев графена в структуру с sp^3 -гибридизированными углеродными атомами, названных диамантами, в виде гидрированных (или фторированных) графенов из двух или несколько слоев [2,3].

В начале доклада дается обзор по результатам теоретических и экспериментальных исследований обычных диамантов из «несвернутых» слоев. Далее представляются результаты *ab initio* исследований новых муаровых алмазо-подобных структур (муаровых диамантов), формируемых при абсорбировании H(F) атомов на скрученные бислои графена и h-BN – рассматриваются их атомные структуры и уникальные электронные (резонансные спектры с широким диапазоном запрещенной зоны 3-4.5 эВ), теплопроводные (от высокой для 0° к сверхнизкой при муаровом угле около 30°) и механические (высокой жесткости) свойства таких муаровых диамантов на основе биграфенов(G/G) [4-6], h-BN/h-BN[7] и G/BN[8] с закрученными углами около 30° и при 30° (2D алмазоподобные квазикристаллы [9,10]). Обсуждаются нанотехнологии и перспектива использования таких 2D алмазо-подобных структур в механических, оптоэлектронных и электронных наноустройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-22-01006).

- 1 Z. Hennighausen and S. Kar Twistronics: A turning point in 2D quantum materials <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2101/2101.04501.pdf>
- 2 L.A.Chernozatonskii, V.A Demin., D.G. Kvashnin, J. C. 2021, 7,17.
- 3 F. Lavini, M. Rejhon, E.Riedo., Nat. Rev. Mater. 2022, 7, 814–832.
- 4 Chernozatonskii, L.A.; Demin, V.A.; Kvashnin, D.G. APL 2020, 117, 253104.
- 5 L.A.Chernozatonskii, et al. Appl. Surf. Sci. 2021, 537, 148011
- 6 S.Chowdhury, et al. Membranes 2022, 12, 925.
- 7 L.A.Chernozatonskii, et al. Appl. Surf. Sci. 2022;606:154909.
- 8 V.A. Demin, L.A.Chernozatonskii , 2023 13(5):841
- 9 L.A. Chernozatonskii et al., Appl. Surf. Sci. 2022, 572, 151362
- 10 L.A. Chernozatonskii et al., Crystals 2023, 13(3), 421

**Топологический фазовый переход в антиферромагнитном
топологическом изоляторе MnBi_2Te_4 с позиций возможности реализации
аксионного состояния в твердом теле. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-xSex}$.**

Шикин А.М., Макарова Т.П., Ерыженков А.В., Тарасов А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Используя методы теоретической химической физики мы проанализировали возможность реализации топологического фазового перехода (ТФП) между топологическим и тривиальным состоянием в антиферромагнитном топологическом изоляторе MnBi_2Te_4 и взаимосвязи данного перехода с формированием аксионо-подобного состояния в твердом теле. Проведены расчеты изменений электронной и спиновой структуры объемных и топологических поверхностных состояний (ТПС) MnBi_2Te_4 , включая изменения объемной запрещенной зоны и энергетической щели, открываемой в точке Дирака в структуре ТПС, при вариации величины спин-орбитального взаимодействия в области ТФП, как для случая бесконечного кристалла, так и для случая ограниченного кристалла (слэба), характеризующегося наличием поверхности. В обоих случаях этот переход соответствует минимуму энергетической щели, открываемой в точке Дирака, и характеризуется инверсией $Bip1^+$ и $Ter2^-$ состояний с различной четностью, локализованных на краях Дираковской щели, т.е. изменением знака Дираковской щели. При этом данный переход (инверсия состояний) происходит без полного закрытия Дираковской щели, т.е. с «перескоком» через ноль и образованием ненулевой энергетической щели при ТФП. Расчеты показали, что для ТФП также характерна инверсия внеплоскостной Sz-спиновой поляризации в точке Γ для нижней и верхней частей конуса Дирака и существенное пространственное перераспределение ТПС между поверхностью и объемом, что соответствует условиям формирования аксионо-подобного состояния на границе между топологической и тривиальной фазой. Индикатором формирования подобного аксионного состояния как раз и может являться образование ненулевой Дираковской щели. Предложено комплексное представление взаимосвязи ненулевой дираковской щели и формируемого аксионного состояния на границе между топологической и тривиальной фазой в области ТФП, где аксионный член и изменяется от π до нуля. Одновременно с этим предложена практически реализуемая система – АФМ ТИ со стехиометрией, близкой к $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, с частичным (около 50%) замещением атомов Te атомами Se, которая может стать платформой для реализации и экспериментального анализа ТФП и соответствующей возможности реализации аксионного состояния в конденсированном состоянии. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 23-12-00016)

Новые подходы к исследованию катализа в условиях нестационарности катализатора

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Григорьева Т.А.
Иркутский государственный университет, г. Иркутск

Одним из наиболее распространенных подходов к исследованиям механизмов сложных каталитических реакций является проведение модельных экспериментов с той или иной степенью упрощения реального каталитического процесса. Обычно это достигается исключением одного или нескольких компонентов реакционной системы и/или использованием низких соотношений субстрат/катализатор. Однако, в силу большого числа сопряженных между собой процессов превращения катализатора внутри и за пределами основного каталитического цикла, обычно реализующихся при протекании каталитических реакций, такое изменение условий при проведении модельных исследований способно драматически сказаться на экспериментально наблюдаемых закономерностях. В таком случае использование результатов модельных экспериментов для формулировки выводов о механизмах процессов, реализующихся при протекании реального каталитического процесса, может являться ошибочным и перенос выводов, основанных на результатах модельных экспериментов, на реальные каталитические системы требует осторожности.

С помощью широкого набора физико-химических методов неоднократно продемонстрировано, что протекание реакций кросс-сочетания арилгалогенидов сопровождается динамическими взаимопревращениями различных активных и неактивных форм палладиевого катализатора, формирующихся под действием компонентов реакционных систем. В результате таких превращений концентрация соединений палладия в каталитической системе становится нестационарной. Взаимное влияние превращений катализатора, включая его формирование-дезактивацию и основного каталитического цикла образования продуктов имеет сложный характер, в результате чего переход от реальных к модельным условиям эксперимента становится непредсказуемым. В докладе представлены примеры зафиксированных отклонений результатов модельных и реальных каталитических экспериментов в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов и методы преодоления возникающих проблем путем использования новых подходов к исследованиям каталитических реакций.

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

Устные доклады

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MgAlON

Абзалов Д.И., Аконджанян Т.Г.
ИСМАН, Черноголовка

Данная работа является логическим продолжением работ по синтезу оксинитрида алюминия в волне горения и получению оптически прозрачных керамик. Данная работа основана на получении материалов в тройной системе Al_2O_3 , AlN и MgO . Добавление магния в двойную систему $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может способствовать улучшению как механических, так и оптических свойств керамического материала. Известно о нескольких технологиях по их получению. Свободное реакционное спекание Al_2O_3 , MgO , и AlN один из основных методов получения MgAlON . Так же есть упоминания о применении карботермического восстановления в системе Al_2O_3 , MgO и C , алюмотермическое восстановление и азотирование с использованием Al_2O_3 , MgO и алюминия в качестве исходных реагентов. Однако все эти методы имеют недостатки, такие как дорогостоящее и технически сложное оборудование, а также большие времена протекания процесса с высокими энергозатратами.

В качестве альтернативного метода было предложено использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данная технология имеет ряд преимуществ, такие как отсутствие необходимости в длительном высокотемпературном процессе, возможность использования более простого и малогабаритного оборудования.

В докладе представлены результаты по горению смеси Al , Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и MgO в различных пропорциях. Смеси были выбраны и рассчитаны с целью получения в волне горения твердого раствора оксинитрида алюминия (AlON) и алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4). Таким образом, для образования шпинели необходимы MgO и Al_2O_3 , а для образования AlON – AlN и Al_2O_3 . Тепловыделения при азотировании алюминия недостаточно, и для полноценного протекания реакции, был введен избыток алюминия и окислитель. В качестве окислителя был использован перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

В процессе исследований было изучено влияние реакций окисления и азотирования на кинетику процесса. Было изучено влияние состава исходных смесей, начального давления реагирующего газа азота на фазовый состав, микроструктуру, морфологию частиц и гранулометрических состав продуктов горения. Установлены оптимальные условия процесса синтеза для получения однофазных порошков MgAlON различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-00045.

Образование и реакционная способность C–N и C=N связей в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: квантовохимическое исследование

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

Первичные амины и ацетилен под действием суперосновной среды KOH/DMSO образуют 1,3-диамины и пирролы при 100°C за 3 часа (рис. 1).

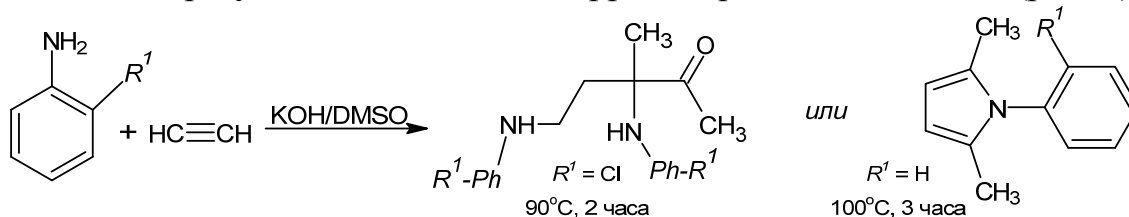


Рисунок 1. Образование 3,5-бис(галоанилин)-3-метилпентан-2-она

Рассмотрение механизмов таких одnoreакторных каскадных сборок предполагает изучение фундаментальных реакций ацетиленов в суперосновных средах с рядом азотсодержащих соединений - аминов, альдиминов, кетиминов, гидразонов. Расчеты проведены с учетом специфических и неспецифических взаимодействий суперосновной средой KOH/DMSO в гибридном подходе B2PLYP(D3)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*. Показано, что наибольшие барьеры активации наблюдаются у реакций нуклеофильного замещения атомов галогенов при фенильном кольце анилинов, $\Delta G^\ddagger > 25$ ккал/моль. Также с высокими барьерами активации осуществляются реакции винилирования: анилины винилируются ацетиленом с барьерами $\Delta G^\ddagger = 20 \div 25$ ккал/моль, C-винилирование кетиминов и N-винилирование родственных им гидразонов фенилацетиленом имеют барьеры активации диапазоне $\Delta G^\ddagger = 21 \div 23$ ккал/моль. Конкурирующие им в суперосновных средах реакции этинилирования альдиминов, кетиминов и гидразонов ацетиленами осуществляются с более низкими барьерами активации $\Delta G^\ddagger = 11 \div 21$ ккал/моль, что согласуется с более мягкими условиями эксперимента. Реакции изомеризации кратных связей: енамин-иминные и пропин-аллен-ениминные перегруппировки в суперосновных средах сопряжены с барьерами, не превышающими $\Delta G^\ddagger < 17$ ккал/моль. Также низкие барьеры активации характеризуют реакции Михаэля ($\Delta G^\ddagger = 12$ ккал/моль) - реакции гидролиза двойных C=N связей ($\Delta G^\ddagger = 14$ ккал/моль), реакция циклизации по алленовым структурам ($\Delta G^\ddagger = 10$ ккал/моль). Отличаются от неё циклизации по пропиновым структурам ($\Delta G^\ddagger = 19$ ккал/моль). В некоторых случаях переносы протонов в суперосновных средах могут осуществляться вообще без барьеров активации. Чередование вышеперечисленных реакций составляет основу механизмов каскадных сборок: так образование пиррола включает 7 таких стадий, а синтез 1,3-диамина состоит 9 различных элементарных стадий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИГУ, тема № 091-23-310

Фотохромные квантовые точки на основе нанокристаллов CdSe/ZnS

Айт А.О.¹, Василюк Г.Т.²

1. Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва.
2. ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

В последние годы большой интерес для фотоники представляют фотохромные КТ на основе полупроводниковых нанокристаллов, излучающих в видимой области спектра и органических фотохромных соединений.

В результате спектрального исследования абсорбционных и люминесцентных свойств систем на основе молекул фотохромных соединений различной структуры из класса диарилэтанов (ДАЭ) и КТ CdSe/ZnS показана возможность создания фотохромных флуоресцентных переключателей, обеспечивающих фотоиндуцированную неdestructивную модуляцию флуоресценции не только в жидкой системе, но и в твердотельном состоянии (в полимерных слоях и твердофазных пленках) [1]. Установлено, что эта модуляция наблюдается при использовании фотохромных молекул как ковалентно связанных с КТ, так и физически адсорбированных на поверхности КТ. Эффективность фотоиндуцированной модуляции флуоресценции КТ определяется степенью перекрытия полосы поглощения циклического изомера ДАЭ и полосы излучения КТ CdSe/ZnS.

Исследованы фотохромные наносферы, состоящие из КТ CdSe/ZnS с 6 химически адсорбированными молекулами ДАЭ, покрытых полимерной оболочкой [2]. Такие фотохромные наносферы обеспечивают эффективную модуляцию излучения КТ с практически приемлемой циклическостью.

Обнаружено различие вклада FRET –эффекта и эффекта внутреннего фильтра на эффективность модуляции излучения КТ. Эффективность FRET –эффекта выше для хемосорбированного на поверхности КТ диарилэтена, чем для физически адсорбированного соединения.

[1]. В.А.Барачевский, О.И.Кобелева, О.В. Венидиктова, А.О.Айт, Г.Т. Василюк, С.А.Маскевич, М.М. Краюшкин. Фотоиндуцированная модуляция излучения квантовых точек CdSe/ZnS фотохромными превращениями диарилэтанов. Кристаллография. 2019. Т.64. № 4. С. 807.

[2]. A.A. Scherbovich, S. A. Maskevich, P.V. Karpach, G.T. Vasilyuk, V.I. Stsiapura, O.V.Venidiktova, A.O. Ait, V.A. Barachevsky, A.A. Khuzin, A.R. Tuktarov, Mikhail Artemyev. Reversible photoinduced luminescence modulation from nanospheres containing CdSe/ZnS quantum dots and photochromic diarylethene. J. Phys. Chem. C. 2020. V.124. N.49. P.27064.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида алюминия и получение оптически прозрачной керамики на его основе

Акопджанян Т.Г.

ИСМАН РАН, Черноголовка

Разработан способ получения однофазного оксинитрида алюминия, заключающийся в синтезе порошка в режиме фильтрационного горения в атмосфере азота высокого давления, что позволяет разработать технологию получения порошков γ -AlON в полупромышленных масштабах.

Проведены исследования возможности регулирования микроструктуры порошков оксинитрида алюминия (AlON) с целью получения мелкодисперсных порошков. Установлена важность дисперсности алюминия в формировании микроструктуры AlON. Высокие значения начального давления азота позволяют увеличить содержание азота в AlON, и, в то же время, увеличивают скорость теплоотвода, что положительно сказывается на размере частиц (чем выше скорость остывания, тем меньше размер частиц). Использование в качестве исходных реагентов смеси алюминия разных марок позволяет получить бимодальное распределение частиц.

Изучены процессы спекания оксинитридной керамики. Подобраны режимы и технология спекания, позволяющие исключить загрязнение образцов в процессе спекания в печах с графитовым нагревателем.

Изучено влияние спекающих агентов, таких как оксид иттрия и смесь оксидов иттрия, магния и лантана и их количество на спекаемость и оптические свойства керамики. Так, смесь оксидов иттрия, магния и лантана позволила получить керамику со светопропусканием до 52%, в то время как керамика с использованием только оксида иттрия всего лишь до 22%.

Добавление спекающих агентов в шихту перед синтезом, позволило достичь тех же результатов по оптическому светопропусканию, как и в случае введения добавок непосредственно в процессе измельчения.

Керамика, полученная из СВС-порошков, обладает светопропусканием до 52%, твердостью $17,7 \pm 2,0$ GPa, модулем Юнга $E = 320 \pm 29$ ГПа, упругим восстановлением 62.8%. Так же проведена оценка ширины запрещенной зоны первых керамических образцов двумя различными методами, и она составляет 5,85 - 6,0 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-00045.

Квантово-химическое исследование величин энтальпии образования в газовой фазе ряда производных фтординитрометил-ONN-фуразана

Амосова Е.С.¹, Волохов В.М.¹, Парахин В.В.², Лемперт Д.Б.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. ИОХ РАН, Москва

Квантово-химическим методом G4MP2, входящим в состав программного пакета Gaussian 09 [1], были рассчитаны энтальпии образования (ЭО) ряда производных фтординитрометил-ONN-фуразана (рис.1):

- (1) фтординитрометил-ONN-азокси-метан;
- (2) 4-метил-3-(фтординитрометил-ONN-азокси) фуразан;
- (3) 4-метокси-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (4) 4-амино-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (5) 4-циано-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (6) 4-азидо-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (7) 4-нитро-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (8) 4-(*N*-метил-*N*-нитрамино)-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (9) 4-[*N*-метил-(*N*-нитраминометил)]-*N*-нитрамино-3-(фтординитрометил-ONN-азокси)фуразан;
- (10) 3,4-бис(фтординитрометил-ONN-азокси)-фуразан.

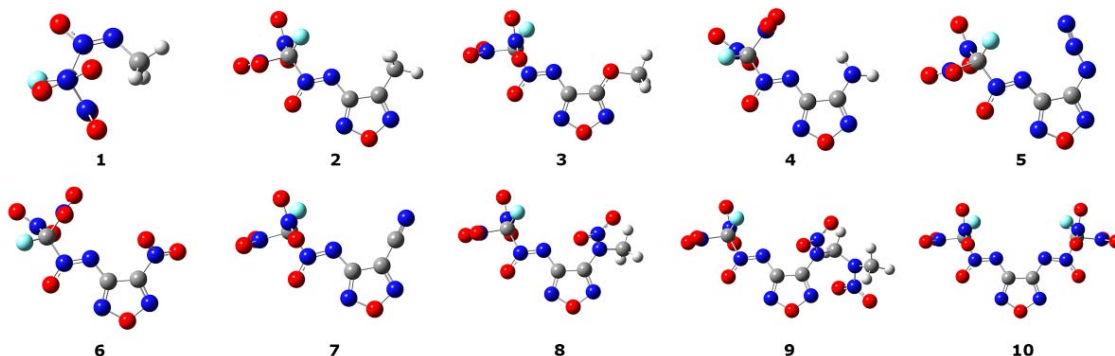


Рис. 1. Ряд исследуемых соединений.

Для расчёта ЭО в газовой фазе использовалось уравнение реакции образования соединений из простых веществ, и были получены следующие величины: 26.2 кДж/моль (1), 195.6 кДж/моль (2), 86.9 кДж/моль (3), 231.9 кДж/моль (4), 594.0 кДж/моль (5), 279.5 кДж/моль (6), 410.6 кДж/моль (7), 304.9 кДж/моль (8), 361.2 кДж/моль (9), 283.8 кДж/моль (10). Полученные результаты должны стать базой для прогноза энергетического потенциала этих соединений в высокоэнергетических композициях.

[1] *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B* Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119120690042-9. Часть исследований проводилась за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-71-00005)

Исследование электронной структуры соединений осмия рентгеноспектральными методами

Асанов И.П., Федоренко А.Д., Зверева В.В., Бердюгин С.Н., Асанова Т.И.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

В последнее время большое внимание исследователей привлекают материалы на основе 5d переходных металлов в связи с влиянием на электронную структуру сильного спин-орбитального взаимодействия (COB), способного значительно изменять электронные, магнитные, оптические свойства материалов. В работе приведены результаты исследования соединений осмия экспериментальными методами спектроскопии рентгеновского поглощения (РСП) и РФЭС и теоретическими расчетами электронной структуры. В работе исследовались как изолированные октаэдрические комплексы осмия, так и твердые тела с зонной структурой и сплавы на основе Os.

Методом РСП на Os $L_{2,3}$ краях установлено высокое значение энергии COB в октаэдрических двойных комплексных солях Os с Pd и Pt с электронной конфигурацией d^4 . Показано, что комплексы хлоридов металлов Os показывают ван-Флекковский магнетизм, величина которого зависит от лиганда и комплексного катиона. Расчеты электронной структуры комплексов хорошо согласуются с экспериментом и указывают на то, что величина магнитной восприимчивости связана с участием катиона в химической связи с орбиталями центрального октаэдра, а изменение COB в зависимости от лиганда управляет величиной магнитного момента на Os. В твердотельном соединении $OsCl_4$ при низких температурах присутствует ненулевой магнитный момент, при этом величина COB уменьшается. Это связано с суперобменным взаимодействием атомов Os посредством мостиковых атомов хлора. Экспериментально показано, что РСП на Cl К крае передают особенности электронной структуры октаэдра MCl_6 при изменении в ряду 5d переходных металлов. Теоретически исследована зависимость искажения структуры октаэдра от числа 5d электронов.

Совместно методами РФЭС и РСП изучены особенности электронной структуры, связанные с образованием сплава Os с Pt. Изучено, как перераспределение электронной плотности при образовании сплава связано с изменением спектральных особенностей в валентной полосе и РСП незанятых состояний (индекс асимметрии, сдвиг внутренних линий, валентной полосы).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-22-00683).

Нековалентные структуры анионов, образующихся при диссоциативном захвате электронов галогенированными ароматическими молекулами

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

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов исследован ряд галогенированных ароматических молекул [1-3]. Экспериментальные данные интерпретированы с помощью квантово-химических расчетов в приближении DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Показано, что в ряде случаев анионы исследованных молекул претерпевают структурную перестройку геометрии, приводящую к координации атома галогена с двумя водородами ароматического кольца. Примеры таких нековалентных структур приведены на рис. 1.

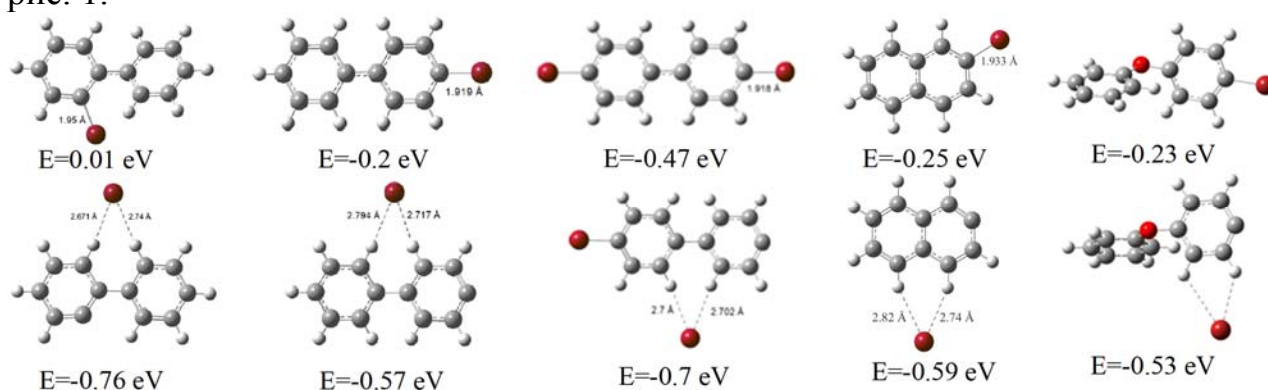


Рис. 1. Примеры нековалентных структур отрицательных ионов.

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

Литература

1. N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakmееv, A.M. Safronov, A.V., A.S. Vorob'ev, T.F.M. Luxford, J. Kocisek, J. Fedor, J. Chem. Phys., **155**, 244302 (2021).
2. Н.Л. Асфандиаров, М.В. Муфтахов, А.М. Сафронов, Р.В. Галеев, С.А. Пшеничнюк, Ж. Тех. Физ., 92, 1652 (2022).
3. N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, S.A. Pshenichnyuk, C. Chem. Phys., (2023) in press.

Влияние добавок H_2O и CO_2 на процесс газофазной конверсии метана в синтез-газ с учетом образования частиц сажи

Ахуньянов А.Р.¹, Власов П.А.^{1,2}, Смирнов В.Н.¹, Арутюнов А.В.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. НИЯУ МИФИ, Москва

Методом кинетического моделирования исследовано влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию в синтез-газ богатых смесей метана с кислородом в диапазоне температур от 1500 К до 1800 К в условиях адиабатического реактора. Исследовано влияние добавок CO_2 и H_2O на этот процесс.

Появление частиц сажи наблюдается в богатых смесях, начиная с коэффициента избытка топлива $\phi = 3.33$. При относительно низких температурах ~ 1500 К образуется небольшое количество микрогетерогенных частиц сажи, которые не оказывают существенного влияния на остальные компоненты реагирующей системы. Заметное влияние частиц сажи при этой температуре наблюдается при гораздо более высоком значении $\phi = 8.0$.

Наиболее ярко это сказывается на температурном профиле процесса конверсии метана, на котором при добавках воды наблюдаются два максимума на временах порядка 0.01 и 0.1 с. В случае добавок CO_2 второй максимум на профиле температуры почти не выражен. Сложный профиль температуры приводит к появлению второго максимума концентрации гидроксильных радикалов OH на временах ~ 0.1 с.

Добавки H_2O и CO_2 позволяют в широких пределах изменять отношение H_2/CO в синтез-газе, что необходимо для дальнейшего синтеза различных целевых продуктов. Поскольку добавленный CO_2 в этих условиях реально вовлекается в химический процесс получения синтез-газа, его частичная рециркуляция из продуктов конверсии позволяет снизить его эмиссию в атмосферу в процессе получения синтез-газа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-73-00171).

Синтез 1-бутанола из этанола в присутствии Cu/Al₂O₃ катализаторов

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

Этанол является перспективным сырьем для получения широкого ряда продуктов органического синтеза. Одним из возможных его применений является получение 1-бутанола. 1-бутанол в промышленности получают из пропилена и синтез-газа по реакции оксосинтеза с последующим гидрированием бутилового альдегида. Процесс протекает при повышенных температуре (200°C) и давлении (5-10 Мпа), в присутствии родиевых катализаторов.

Предлагаемый в работе способ получения 1-бутанола позволяет отказаться от использования драгоценных металлов для создания катализатора, уменьшить количество технологических стадий и отказаться от нефтяного сырья. Добавка его к бензиновым топливам позволяет улучшить его эксплуатационные свойства: более высокая теплотворная способность (29.2 МДж/л), меньшая гигроскопичность и соответственно меньшая коррозионная активность. Однако, использование бутанола-1 в больших масштабах ограничено высокой стоимостью и сложностью аппаратного оформления оксосинтеза, являющегося основным промышленным способом его получения. Одним из способов интенсификации процесса является подбор более оптимальных катализаторов.

В данной работе исследовано влияние концентрации, нанесенной на γ -Al₂O₃ меди на конверсию этанола и селективность образования бутанола-1, проведен анализ влияния промотеров - металлов триады железа на активность катализатора. Установлено, что введение никеля в Cu/Al₂O₃ катализатор позволяет достигать селективность образования 1-бутанола 55%, гексанола-1 – 25%, октанола-1 – 5%, при конверсии исходного спирта равной 59%, при этом суммарный выход по первичным линейным спиртам составляет 50%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 21-13-00457).

Получение наноразмерных гексагональных соединений типа $\text{La}_{18}\text{M}_{10}\text{O}_{57}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с использованием метода механоактивации.

*Балдин Е.Д.¹, Лысков Н.В.^{2,3}, Воробьева Г.А.¹, Колбанев И. В.¹, Карягина О.К.⁴,
Столбов Д.Н.⁵, Воронкова В.И.⁵, Шляхтина А.В.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ФИЦ ПХФ и МФ РАН, Черноголовка
3. НИУ ВШЭ, Москва
4. ИБХФ РАН, Москва
5. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва.

Мы сообщаем об исследовании наноразмерных фаз в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), которые, как известно, содержат множество хороших кислородно-ионных и протонных проводников. Механически активированные смеси $\text{La}_2\text{O}_3\text{+MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) оксидов охарактеризованы методами ДСК и РФА с уточнением по Ритвельду, микроструктура материалов исследована методом СЭМ, а их проводимость в сухом и влажном воздухе определена методом импедансной спектроскопии.

В обеих системах наблюдается образование гексагональных наночастиц $\text{La}_{15}\text{M}_{8.5}\text{O}_{48}$ (фаза II, политип 5Н) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) для состава 1:1 с экзотермическими пиками на кривой ДСК в интервале $\sim 480\text{--}520^\circ\text{C}$ для $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ и $\sim 685\text{--}760^\circ\text{C}$ для $\text{La}_{15}\text{W}_{8.5}\text{O}_{48}$. Гексагональный молибдат лантана $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ получен и описан впервые. Размер кристаллитов нанокристаллических вольфраматов составляет ~ 40 нм, а нанокристаллических молибдатов ~ 50 нм. При более высоких температурах ($\sim 630\text{--}690$ и $\sim 1000^\circ\text{C}$) наблюдаются необратимые реконструктивные фазовые переходы гексагонального $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ в тетрагональный $\gamma\text{-La}_2\text{MoO}_6$ и гексагонального $\text{La}_{15}\text{W}_{8.5}\text{O}_{48}$ в орторомбический $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$.

Проведено сравнение температурных зависимостей проводимости для наночастиц и микрокристаллических гексагональных фаз и высокотемпературных фаз различной плотности. При температурах выше 600°C в крупнозернистой керамике $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ (фаза I, политип 6Н) преобладает кислородно-ионная проводимость. Нанокерамики низкой плотности $\text{La}_{15}\text{W}_{8.5}\text{O}_{48}$ и $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ (фаза II, политип 5Н) обладают преимущественно электронной проводимостью в сухом воздухе с энергией активации 1.36 и 1.48 эВ соответственно.

Барьеры внутреннего вращения в ароматических и циклических альдегидах: проблемы теории и ошибки эксперимента

Батаев В.А., Акимов Г.А., Стёпин С.С.
Химический факультет МГУ, Москва

В экспериментальных исследованиях строения и конформационной динамики нежестких молекул, основанных на методах колебательной или электронно-колебательной спектроскопии, высоты барьеров внутреннего вращения определяют в результате решения обратных колебательных задач. Квантово-химический расчет позволяет вычислять эти величины напрямую как относительные энергии седловых точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Существенное завышение (почти двукратное) рассчитанного разными методами квантовой химии барьера внутреннего вращения в молекуле бензальдегида по сравнению с экспериментальными результатами стало основой для проведения систематического исследования в разных молекулярных системах особенностей обратной задачи, решаемой при обработке экспериментальных данных, и колебательной задачи, описывающей внутреннее вращение [1].

В докладе на примере молекул альдегидов, содержащих шести-, пяти-, четырех- и трехчленные циклические фрагменты, рассмотрены особенности строения молекулярных систем, в которых внутреннее вращение может иметь сложный многомодовый характер из-за относительно большой величины недиагональных элементов кинематической матрицы (оператора кинетической энергии в квантово-механической колебательной задаче о внутреннем вращении). Авторами представлена попытка с помощью сравнения результатов одно- и двумерных колебательных задач, основанных на квантово-химически рассчитанных сечениях ППЭ, оценить возможные ошибки одномерной модели и устойчивость обратной задачи для внутреннего вращения, имеющего сложный характер.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00463, <https://rscf.ru/project/22-23-00463/>.

1. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshev V.I. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 10159.

Исследование физико-химических свойств липофильных производных олигонуклеотидов и их комплексов с сывороточным альбумином

*Бауэр И.А.^{1,2}, Жарков Т.Д.², Жуков С.А.², Купрюшкин М.С.², Павлова А.С.²,
Дмитриенко Е.В.²*

1. НГУ, Новосибирск

2. ИХБФМ СО РАН, Новосибирск

Одним из вызовов современной биомедицинской химии является разработка высокоизбирательных терапевтических препаратов на основе олигонуклеотидов. К преимуществам таких агентов относится высокая селективность связывания с молекулами-мишенями. Однако клиническое применение терапевтических олигонуклеотидов ограничивается наличием ряда проблем: деградация нуклеазами, отрицательный заряд, быстрое выведение из организма. На сегодняшний день одним из решений является синтез химически модифицированных аналогов, способных регулировать функции целевых нуклеиновых кислот. Однако связывание с сывороточным альбумином человека (HSA) может существенно влиять на их фармакокинетические свойства и биологическую активность.

В ходе работы исследованы физико-химические свойства новых олигонуклеотидных производных, содержащих на 3'-конце от одного до трех алифатических остатков разной длины, а также их комплексов с HSA. Температуры плавления дуплексов, одна из цепей которых содержит модифицированный межнуклеотидный фосфат, показали незначительные изменения термостабильности комплементарных комплексов. Исследуемые олигонуклеотиды имеют тенденцию к образованию мицеллоподобных структур, которые были охарактеризованы методом динамического светорассеяния. Показано, что критическая концентрация мицеллообразования обратно пропорциональна длине алифатического остатка. Методами задержки в геле, а также флуоресцентного титрования показано, что исследуемые олигонуклеотиды образуют стабильные комплексы с HSA ($K_d = 0,6 - 1,5$ мкМ). Следует отметить, что длина алифатического остатка прямо пропорциональна степени сродства олигонуклеотидов к HSA. Исследуемые олигонуклеотидные производные эффективно проникают в клетки, при этом эффективность трансфекции сравнима или даже превышает случай с использованием липофектамина. Присутствие HSA в среде не влияет на эффективность трансфекции, а добавление эмбриональной бычьей сыворотки приводит к её снижению, что может быть связано с деградацией олигонуклеотида нуклеазами. Полученные данные свидетельствуют о большом потенциале использования этих производных для разработки терапевтических препаратов на их основе, в том числе в комплексе с сывороточным альбумином человека.

Необратимый эффект деградации обменного смещения при термоциклировании гетероструктуры NiFe/IrMn

Бахметьев М.В., Таланцев А.Д., Моргунов Р.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Магнитные устройства с термическим переключением намагниченности широко применяются в запоминающих устройствах, где требуется терморегулируемая бистабильность магнитного состояния. В структуре NiFe/IrMn с обменным смещением был обнаружен необратимый эффект деградации обменного смещения при проведении эксперимента по термическому переключению намагниченности. На рис. 1 показано сравнение петель магнитного гистерезиса в легкой оси намагничивания для одного и того же образца до и после эксперимента по термоциклированию. Эффект уменьшения величины обменного смещения после термоциклирования при $H \sim -H_B$ оказался необратимым, т. е. любое дальнейшее воздействие магнитным полем или термообработка в высоких полях, превышающее значение обменного смещения, не приводило к восстановлению исходного значения обменного смещения, наблюдаемого в том же образце до термоциклирования.

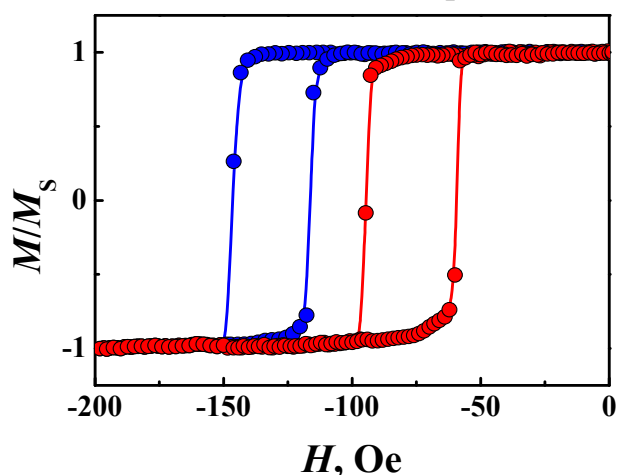


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса, зарегистрированные в магнитном поле, параллельном легкой оси ($\theta_H = 0^\circ$) до (синяя кривая) и после термоциклирования (красная кривая)

Необратимый эффект деградации обменного смещения зависит от ориентации магнитного поля, приложенного во время эксперимента по термоциклированию. Возможной причиной различий между термическим и магнитным циклированием являются разные типы зерен, участвующих в процессе деградации обменного смещения.

Работа выполнена при поддержке программы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН АААА-А19-119092390079–8.

Особенности синтеза высокодисперсных аэрогелей алюминатов кальция и катализаторов на их основе

Бедило А.Ф., Герус Ю.Ю., Ильина Е.В.

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

Алюминаты кальция со структурой майенита состава $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) содержат стабильный катионный каркас $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и относительно подвижную анионную подрешетку 4X^- , где в качестве X^- могут выступать такие активные частицы, как O^- , O_2^- или даже свободные электроны.

Для синтеза алюмината кальция в качестве прекурсоров использовались изопропоксид алюминия и метилат кальция, получаемый *in situ* по реакции металлического кальция с метанолом. Спиртовой раствор смеси алкоксидов подвергался гидролизу варьiruемым количеством воды с последующим старением полученного геля в течение 16 часов и сушкой в автоклаве при температуре 270 °C [1].

В зависимости от количества воды, использованной при гидролизе, удельная поверхность аэрогелей со стехиометрией C12A7 сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 450 до 90 м²/г. В случае 5-кратного избытка воды по сравнению со стехиометрическим количеством фазы майенита наблюдалась сразу после сушки в автоклаве. Достаточно высокие значения удельной поверхности (до 280 м²/г) сохранялись и после прокали в потоке воздуха при температуре 700 °C.

Для создания углеродного покрытия на поверхности высокодисперсных образцов алюмината кальция использовался резорцин, добавляемый в реакционную смесь перед проведением стадии гидролиза. Сравнение удельной поверхности образцов алюмината кальция после их высокотемпературной обработки в токе аргона показывает существенный рост устойчивости к спеканию при увеличении количества используемого при синтезе резорцина.

В рамках данного исследования также был выполнен синтез палладийсодержащих катализаторов 1% Pd/C12A7 двумя методами. В первом случае использовался метод совместного гелеобразования с добавлением раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ добавлялся в промежуточно получаемый гель. Во втором случае производилась пропитка по влагоемкости аналогичным раствором уже высушенного и прокаленного при 500 °C на воздухе аэрогелевого C12A7. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью ряда физических методов и исследованы в реакции окисления CO.

1. E.V. Ilyina, A.F. Bedilo, S.V. Cherepanova, Y.Y. Gerus, E.I. Shuvarakova, A.A. Vedyagin. Aerogel synthesis of calcium aluminates with varied stoichiometry // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2022. – Vol. 104 – P. 259-266.

Эффективность минерализации некоторых гербицидов в системе фото-Фентона с активными добавками

Беликов Ю.А.^{1,2}, Снытникова О.А.^{2,3}, Поздняков И.П.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

3. МТЦ СО РАН, Новосибирск

Последние десятилетия в мире остро стоит проблема загрязнения водной среды. К важнейшим загрязнителям можно отнести как неорганические соединения, такие как тяжёлые металлы, так и целый ряд устойчивых органических соединений: красители, используемые в текстильной промышленности, фармацевтические препараты, пестициды, гербициды и др.

Для очистки водной среды в настоящее время широко исследуется применение комплексов железа с многоосновными органическими карбоновыми кислотами в процессах глубокой очистки. Такие комплексы показывают высокие квантовые выходы фотолиза наряду с высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, основным из которых является гидроксильный радикал. Он способен к неселективному окислению большого количества органических загрязнителей.

В качестве лигандов в таких комплексах исследуются как относительно простые кислоты (щавелевая, винная...), так и более сложные, например этилендиаминдисулциновая кислота (EDDS). Она, являясь структурным изомером этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), является биоразлагаемой в окружающей среде, что позволяет использовать её в экологических целях.

В настоящей работе, с применением методов стационарного фотолиза и анализа содержания органического углерода, исследована возможность минерализации характерных представителей нескольких типов водорастворимых гербицидов (триклопир, дикамба, атразин и др.) в различных условиях. Показано, что добавление различных фотоактивных добавок (перекись водорода, пероксомоно- и пероксидисульфат калия) в систему фото-Фентона на основе комплекса FeEDDS ускоряют деградацию целевых соединений и могут приводить к полной минерализации приведенных соединений.

Полученные данные важны для оценки эффективности использования предложенных методов в очистке водной среды от различных классов органических загрязнителей.

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

Зависимость электрокаталитической активности платинового катализатора от состава каталитического слоя

Бельмесов А.А., Галин М.З., Левченко А.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Топливные элементы (ТЭ) - электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию реагентов непосредственно в электрическую энергию. Основной функциональной частью единичного ТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), он состоит из трех основных элементов: протонпроводящей мембраны, каталитических слоев и газодиффузионных слоев. Электрохимическая реакция протекает в каталитических слоях которые представляют собой пористые структуры, состоящие из катализатора на носителе, иономера, обеспечивающего протонную проводимость и различных функциональных добавок, обеспечивающих стабилизацию каталитического слоя и оптимальный уровень гидрофобности. Сложный состав и структура каталитического слоя требует оптимизации для обеспечения необходимых удельных характеристик ТЭ и стабильности работы.

Каталитический слой оптимизировался по содержанию иономера и гидрофобизирующей добавки, при этом определялась каталитической активности платинового катализатора PM40 (40%Pt/C, ООО «Прометей-РД») в единичном ТЭ в электрохимической ячейке Electrochem 5 см². Каталитические чернила получали смешиванием необходимых компонентов в смеси растворителей – циклогексанол и этиленгликоль с последующим размолотом в планетарной шаровой мельнице FRITSCH PULVERISETTE 6. МЭБ изготавливали нанесением катализатора на ГДС методом трафаретной печати с последующим горячим прессованием с мембраной. Для изготовления МЭБ использовали мембраны Nafion XL и GORE-SELECT M735.18 и M788.12 дисперсию иономера Nafion, дисперсию PTFE Ф4Д. Измерения вели на станции Green Light Innovation G60 при температурах ячейки в диапазоне от 30 до 75°C, циклические вольтамперограммы и спектры импеданса снимали на потенциостате Elins P40X.

В результате исследований, было установлено, что оптимальное содержание иономера в слое лежит в диапазоне от 0,7 до 1 от массы сажи. При меньшем содержании иономера снижается доступность поверхности платины из-за большой пористости и низкой ионной проводимости, а при содержании иономера больше 1 поверхности платины блокируется иономером, что приводит к плохому доступу реагентов. Добавки PTFE в слое позволяют избегать затопления слоя водой при высоких влажностях.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием (Рег. № НИОКТР 122112100037-4).

Спектр люминесценции синглетного кислорода, адсорбированного на поверхности фотокатализатора TiO_2

*Богомолов А.С.^{1,2}, Ершов К.С.¹, Демьяненко А.В.^{1,2}, Богданчиков Г.А.^{1,2},
Дозморов Н.В.¹, Янин А.О.^{1,2}, Бакланов А.В.¹*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Синглетным кислородом часто называют молекулу кислорода в первом возбужденном $a^1\Delta_g$ состоянии. Кислород в этом состоянии образуется в большом количестве фотохимических процессов, в том числе, при фотокатализе. В большом количестве исследований регистрируют образование синглетного кислорода по его люминесценции в области 1270 нм. Ранее в работе нашей группы было показано, что на поверхности фотокатализатора диоксида титана происходит значительное «красное» смещение линии люминесценции синглетного кислорода [1].

В представленной работе измерен спектр люминесценции синглетного кислорода на поверхности TiO_2 и других фотокатализаторов в широком диапазоне длин волн. Показано, что в спектре люминесценции кроме линии на 1300 нм, появляется более длинноволновая люминесценция, которая также была отнесена к излучению синглетного кислорода.

Выполнены квантовохимические расчеты, показывающие, что дважды вырожденное $a^1\Delta_g$ состояние в молекуле кислорода расщепляется на два состояния: открытый и закрытый синглет. Квантовохимические расчеты показывают, что энергия связи этих двух состояний с молекулой TiO_2 сильно отличается. Поэтому следует ожидать, что и спектр люминесценции этих двух состояний молекулы кислорода адсорбированной на поверхности двуокиси титана будет отличаться. Сделан вывод, что именно это и приводит к появлению второй, длинноволновой полосы в люминесценции синглетного кислорода, адсорбированного на поверхности фотокатализатора.

1. Demyanenko et al. J. Phys. Chem. C, v. 123, p. 2175-2181, 2019.

Влияние состава и способа активации на поведение NiMo/ZSM-23-Al₂O₃ катализаторов в гидроизомеризации n-алканов

Богомолова Т.С., Смирнова М. Ю., Климов О.В., Носков А.С.

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

Разработка бифункциональных катализаторов получения низкозастывающих дизельных фракций является актуальной задачей, обусловленной наличием дефицита данного вида топлив на отечественном рынке. Особое внимание уделяется поиску перспективных систем на основе неблагородных переходных металлов, обладающих высокой устойчивостью к каталитическим ядам, которые будут способны заменить благородные металлы в катализаторах гидроизомеризации. В данной работе на композитный цеолитный носитель ZSM-23/ γ -Al₂O₃ наносили хелатные комплексы NiMo, которые перед началом испытаний активировали in-situ восстановлением в токе водорода либо жидкофазным сульфидированием.

В зависимости от метода активации нанесенный компонент представлял собой пакеты MoS₂, модифицированные никелем, или NiMo биметаллические частицы, состав которых зависел от соотношения Ni/Mo в катализаторе. При этом сульфидные частицы были локализованы преимущественно на поверхности γ -Al₂O₃, а восстановленные равномерно распределены по поверхности цеолита и связующего.

Испытания в превращении n-декана показали, что восстановительная предобработка способствует получению более активных катализаторов, что может быть объяснено большей сбалансированностью металлической и кислотной функций катализатора, возникающей вследствие более равномерного распределения NiMo частиц по поверхности носителя.

Селективность зависела и от Ni/Mo, которое варьировали в пределах 0.5-2.0, и от способа активации образцов. В сульфидной форме наиболее высокий выход изомеров был отмечен для образца с соотношением Ni/Mo равном 0.5. Повышение содержания никеля вело к снижению селективности и сопровождалось увеличением доли однослойных сульфидных пакетов, которые обладают пониженной активностью в реакциях гидрирования-дегидрирования.

Для восстановленных образцов наблюдалась противоположная закономерность: оптимальная селективность была получена для образца с повышенным содержанием никеля, а снижение Ni/Mo приводило к снижению селективности в направлении изомеризации и увеличению доли крекинга, что вероятно обусловлено увеличением активности биметаллических частиц в реакциях гидрогенолиза C-C связи вследствие увеличения содержания Mo в их составе.

Новый взгляд на реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения замещенных этиленов: прямая согласованная реакция по правилам Вудворда–Хоффмана и ступенчатая обратная реакция раскрытия цикла по механизму преддиссоциации

Будыка М.Ф.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Согласно симметрии молекулярных орбиталей, основное состояние двух молекул этилена, участвующих в реакции [2+2] фотоциклоприсоединения (ФЦП), коррелирует с возбужденным состоянием циклобутана, и наоборот. Поэтому по правилам Вудворда–Хоффмана для согласованных перициклических реакций, реакция ФЦП запрещена в основном состоянии (термически), но разрешена в возбужденном состоянии (фотохимически).

Прямая реакция ФЦП происходит при возбуждении одной молекулы этилена в S_1 $\pi\pi^*$ -состояние, что вызывает её взаимодействие с другой молекулой, находящейся в основном S_0 состоянии, и приводит далее к образованию циклобутана. Обратная реакция раскрытия цикла (ретро-ФЦП) инициируется возбуждением циклобутана в S_1 $\sigma\sigma^*$ -состояние, что приводит к согласованному раскрытию четырехчленного цикла и образованию двух молекул этилена.

Однако для замещенных этиленов, в которых двойная связь включена в общую цепь π -сопряжения, как, например, в стироле, эта схема справедлива только для прямой реакции. В этом случае длинноволновая полоса поглощения (ДППП) определяется всей сопряженной π -системой, и "этиленовое" $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние, необходимое для протекания реакции ФЦП, заселяется при облучении сравнительно мягким светом в области ДВПП.

Обратная реакция ретро-ФЦП требует возбуждения циклобутана в $\sigma\sigma^*$ -возбужденное состояние, которое может быть заселено только при облучении жестким УФ-светом. ДВПП замещенного циклобутана, образующегося, например, из стирола, определяется поглощением фенильных заместителей. В этом случае при облучении светом в области ДВПП сначала заселяется связывающее $\pi\pi^*$ -возбужденное состояние, в котором энергия возбуждения локализована на заместителе. Далее должен произойти перенос энергии на циклобутановое ядро и её локализация на σ -связи циклобутана, что приводит к разрыву связи и раскрытию цикла. Переход со связывающего на диссоциативный терм соответствует механизму преддиссоциации. Предполагается, что механизм преддиссоциации является общим для циклобутанов, в которых при облучении светом возбуждается π -система заместителя, а не σ -система циклобутанового ядра.

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

Углепластики на основе частично-кристаллического полиимидного связующего, модифицированного углеродными наночастицами

*Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Камалов А.М.,
Юдин В.Е.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

В современных композиционных материалах для решения многих задач требуются теплостойкие волокнистые композиционные материалы с повышенной сопротивлением к расслоению или трещинообразованию, работающие при высоких температурах, а в последнее время, в связи с бурным освоением Арктической зоны РФ, и при низких температурах, что свойственно, в первую очередь, полиимидам. Достижения в одном материале одновременно и высокой теплостойкости и трещиностойкости возможно за счет создание многоуровневых композиционных материалов, в которых непрерывное углеродное волокно сочетается с частично-кристаллическим полиимидным связующим, в объеме которого равномерно распределены наночастицы.

В представленной работе были получены углепластики на основе частично-кристаллического полиимидного связующего (Р-ОДФО)ФИ (поли-{[4,4'-бис(4''-N-феноксидифенил)имид 1,3-бис (3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол]}) синтезированный в ИВС РАН, модифицированного углеродными наночастицами. Армирующим наполнителем выступала углеродная лента Элур П-0,08. В качестве углеродных наночастиц использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ). Углепластики были получены методом электростатического распыления, порошковых композиции на однонаправленную углеродную ткань с последующим каландрированием и прессованием при температуре.

Исследование структуры, термические и механические свойства полиимидных углепластиков в зависимости от введения углеродных наночастиц в широком температурном диапазоне.

Введение частиц ОСУНТ в полиимидную матрицу повышает трещиностойкость углепластиков при комнатной температуре на 40%.

Установлено, что наибольшими механическими свойствами (межслоевая вязкость разрушения и прочность при изгибе) при температуре 250°C обладают образцы углепластика модифицированные углеродными наночастицами.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20117, <https://rscf.ru/project/22-23-20117/> и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с со-глашением от 13.04.2022 г. № 9/2022.

Многоквантовая динамика ЯМР в квазиодномерных зигзагообразных цепочках протонов в монокристалле гамбергита, $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$

Васильев С.Г., Бочкин Г.А., Кузнецова Е.И., Фельдман Э.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Многоквантовый (МК) ЯМР является методом, использующим номинально запрещенные степени свободы в ансамбле ядерных спинов в большом магнитном поле. Возможность наблюдения состояний с разницей квантовых чисел, отличающихся от ± 1 , достигается при помощи специально организованной импульсной последовательности в двумерном эксперименте. МК ЯМР позволяет исследовать особенности распределения спинов в твердых материалах и жидких кристаллах. Развитие в области квантовой информации породило вызвало интерес к модельным системам, в частности к экспериментам по МК ЯМР. Появление МК когерентностей связано с формированием кластеров коррелированных спинов (кубитов), которые могут служить моделью квантового регистра. В МК экспериментах можно не только создавать коррелированные кластеры спинов, но также и следить за их релаксацией.

В общем случае МК динамика сложна с теоретической точки зрения, но для линейных и альтернированных одномерных спиновых цепочек были получены точные аналитические результаты в приближении взаимодействий ближайших соседей [1,2]. В настоящей работе были исследованы альтернированные (с чередующейся константой дипольного взаимодействия) цепочки спинов в монокристаллах гамбергита $\text{Be}_2\text{VO}_3\text{OH}$ [3]. В данной структуре угол между направлением цепи и вектором, соединяющим ближайшие спины, составляет $16,7^\circ$, что позволяет изменять соотношение констант дипольного взаимодействия при помощи ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. В работе показано, что временная эволюция МК когерентностей представляет собой осциллирующий обмен интенсивностей когерентностей 0-го и ± 2 -го порядков, что демонстрирует хорошую изоляцию спиновых цепей. Полученные результаты хорошо согласуются с теорией, развитой для альтернированных цепей с взаимодействием ближайших соседей.

1. G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, S.G. Vasil'ev - Appl Magn Reson, 53, 1439–1448 (2022)
2. S.G. Vasil'ev, A.V. Fedorova, E.B. Fel'dman - Appl Magn Reson, 52, 831–842 (2021)
3. G.A. Bochkin, E.B. Fel'dman, D.P. Kiryukhin, P.P. Kushch, S.G. Vasil'ev – J Magn Reson, 350, 107415 (2023)

Работа выполнена в рамках государственного задания (регистрационный номер ААААА19-119071190017-7)

Получение смешанных La-Al-оксидов с использованием обработки в среде водного флюида

Васютин П.Р.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Ивакин Ю.Д.², Синев М.Ю.¹

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

2. МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

Алюминаты редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита (LnAlO_3) являются термически стабильными соединениями, обладают высокой механической прочностью. Эти материалы широко применяются в различных областях, включающих электронику, оптику, энергетику, медицину, а также используются в качестве катализаторов для различных химических реакций. В данной работе изучено влияние способа синтеза, включающего обработку предшественников в среде водных флюидов (ВФ), на фазовый состав и морфологию смешанного La-Al-оксида, которые определяют его каталитические свойства в процессах окисления алканов $\text{C}_1\text{-C}_3$.

Для получения предшественника смешанного оксида в крахмальный клейстер при перемешивании добавляли растворы нитратов лантана и алюминия (соотношение $\text{La:Al} = 1:1$), образовавшуюся массу сушили на воздухе при комнатной температуре до застывания и в сушильном шкафу при 90°C ; высушенный остаток сжигали. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и определения удельной поверхности показано, что фазовый состав и морфология конечного материала определяются последовательностью стадий обработки полученного предшественника в среде ВФ и термического нагрева, а также параметрами этих стадий. Примеры такого рода представлены в Таблице.

Установлено различие механизмов формирования LaAlO_3 при обработке в среде ВФ и в ходе термического нагрева.

Таблица – Фазовый состав и площадь удельной поверхности La-Al оксидов после обработки на воздухе при $600\text{-}900^\circ\text{C}$ и в среде водного флюида.

Предварительная высокотемпературная обработка			Последующая обработка в среде ВФ (плотность $0,2 \text{ г/см}^3$) при 415°C	
Температура	Фазовый состав	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фазовый состав	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
600°C	аморфный	10,9	$\text{LaAlO}_3, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	16,6
900°C	LaAlO_3	10,4	LaAlO_3	5,9

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00360).

Каталитическая активность наночастиц Ag, Au, Pt, Pd, Ni и TiO₂ в реакциях термического разложения поликарбонатных пленок

Волкова Н.Н.¹, Волков В.Т.², Богданова Л.М.¹, Дремова Н.Н.¹, Джалмуханова А.С.¹, Джардималиева Г.И.^{1,3}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

3. МАИ (НИУ), г. Москва

Исследована кинетика термического разложения поликарбонатных пленок, содержащих наночастицы (НЧ) Ag, Au, Pt, Pd, Ni и TiO₂ разной формы и размера. Способ получения нанокompозитов (НК) приведен в [1, 2]. За кинетикой разложения следили по уменьшению массы НК в вакууме с помощью автоматических электронных весов.

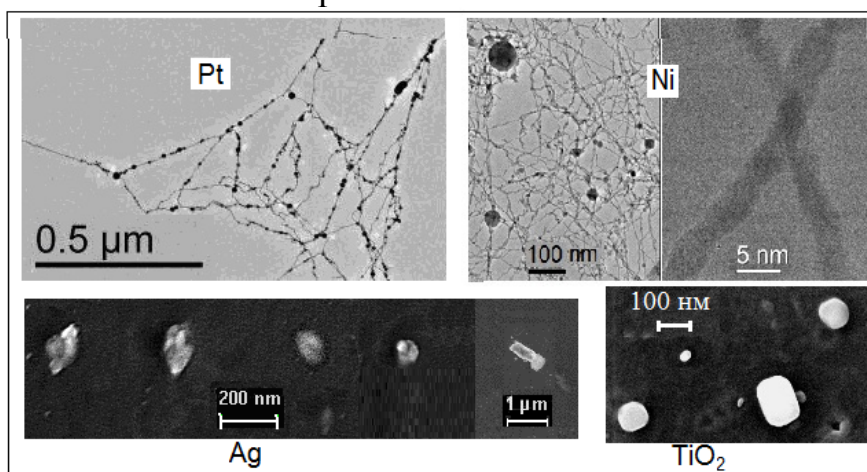


Рис. 1. ПЭМ-изображения нанопроволок Pt и Ni и СЭМ-изображения наночастиц Ag и TiO₂ в поликарбонатных пленках.

Показано, что скорость термодеструкции поликарбонатных НК (ПНК) зависит от химической природы, размера и формы НЧ, а также от предварительного УФ - облучения. С наибольшей скоростью разлагаются пленки ПНК, содержащие НЧ-Ag сферической формы размером < 40 нм; введение в ПНК нанопроволок из Pt, Ni и Ag, НЧ TiO₂ также приводит к увеличению скорости разложения НК.

Вместе с тем, обнаружено, что скорость термического разложения УФ-облученных полимерных нанокompозитов, содержащих TiO₂, с ростом концентрации НЧ уменьшается, скорость термодеструкции ПНК также падает с увеличением концентрации НЧ, состоящих из сплава 80% Pd и 20% Ag.

Литература

1. Н.Н. Волкова, Л.М. Богданова, Л.И. Кузуб, Н.Н. Дремова. ВМС. Б.2015. Т.57. № 1. С. 36-44.
2. Н.Н. Волкова, Л.М. Богданова, В.Т. Волков, А.В. Карабулин, В.И. Матюшенко, М.Г. Спирин. Известия РАН, Серия химическая. 2021. № 9. С. 1690-1698.

Работа выполнена по темам Гос. задания: №№ гос. регистрации АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Гетеродонорные лиганды в энантиоселективном палладиевом катализе

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

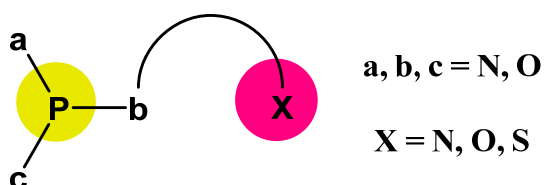
1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

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

Развитие дизайна и синтеза новых, доступных и эффективных фосфорсодержащих индукторов хиральности по-прежнему является актуальной задачей. Гетеродонорные лиганды, имеющие пары различных по своей природе донорных атомов, находят все более широкое применение, поскольку разные электронные и стерические параметры этих атомов являются действенными элементами стереохимического контроля в металлокомплексном катализе. Наличие двух различных донорных центров существенно облегчает оптимизацию катализатора, поскольку они оба могут быть независимо модифицированы в целях повышения каталитической результативности. Первостепенное внимание исследователей привлекают *P,S*-бидентатные гетеродонорные лиганды, характеризующиеся различающимися электронными эффектами *P*- и *S*-донорных центров, разным *транс*-эффектом различных по своей природе донорных центров, различающимися стерическими требованиями этих центров (сульфидный атом серы с двумя заместителями создает меньшие пространственные затруднения, чем атом фосфора с тремя заместителями) и *C*₁-симметрией. Все эти факторы оказывают выраженное положительное влияние на активность и стереоселективность в каталитических процессах.

Проанализирована роль гетеродонорных, прежде всего *P,S*-бидентатных лигандов, в асимметрическом палладиевом катализе. В первую очередь, это *Pd*-катализируемое аллильное замещение, толерантное к разнообразным функциональным группам в структуре субстратов и оперирующее широким рядом *C*-, *N*-, *O*-, *S*- и *P*-нуклеофилов. Оно успешно применяется на ключевых стадиях синтеза ценных технологически значимых и биологически активных соединений.

На примере последних достижений в области палладиевого катализа и его синтетических приложений показано, что введение в состав хиральных индукторов фосфитной природы дополнительного донорного центра открывает новые возможности. Определены некоторые направления будущих исследований в этой области.



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

Влияние кислорода на электроокисление серебра

Глухов А.А., Укше А.Е.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

В настоящее время в мире различными исследователями ведётся разработка полностью твердотельных химических источников тока (ХИТ). Полностью твердотельные ХИТ имеют ряд преимуществ перед ХИТ с жидкими компонентами: отсутствие протечек, более широкий диапазон рабочих температур, устойчивость к механическим перегрузкам. Благодаря тому что среди соединений серебра есть ряд веществ с крайне высокой ионной проводимостью при комнатной температуре (суперионные проводники), устройства на основе серебра играют важную роль среди твердотельных ХИТ. Активным материалом анода в таких ХИТ, как правило, служит металлическое серебро.

В этой работе было исследовано влияние адсорбированного на поверхности серебра кислорода на электрохимическое окисление серебра, происходящего на аноде во время работы ХИТ. Измерения велись на потенциостате Elins Р40-Х в трёхэлектродной электрохимической ячейке. Было показано, что кислород существенно ускоряет реакцию анодного окисления серебра, что видно при сравнении циклических вольтамперограмм образцов серебра, хранившегося на воздухе и не подвергавшегося предварительной обработке, специально очищенного от кислорода, а затем вновь выдержанного в нём (рис. 1).

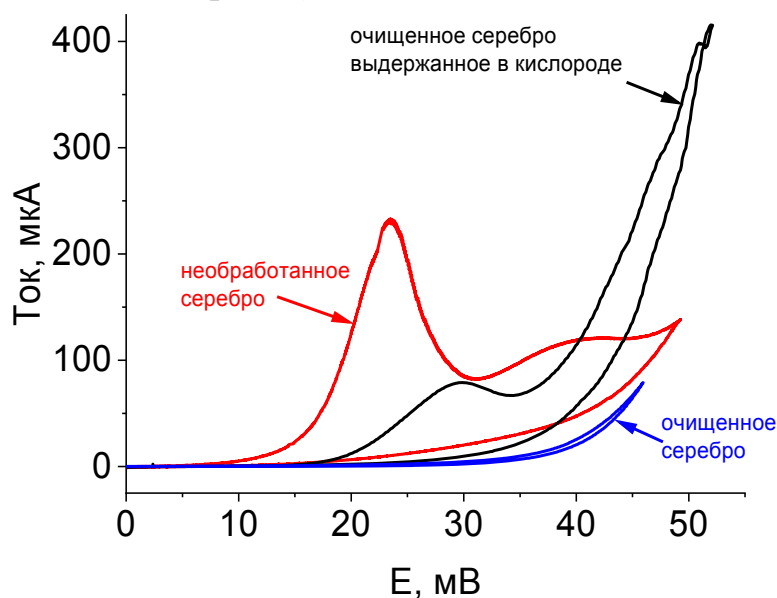


Рисунок 1 – ЦВА различных образцов серебра, при скорости развёртки 0.1 мВ/с

Работа выполнена по теме Гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 00892019-007.

Электростатическая модель, описывающая процесс созревания оболочек вирусов Денге и Зика.

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

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Школа физических наук, Китайская академия наук, Пекин

Электростатические взаимодействия имеют ключевое значение для протекания биологических процессов с участием белков. Из-за входящих в состав белка ионизируемых остатков аминокислот его заряд может меняться под действием pH окружающей среды. Таким образом, наличие подвижных ионов в растворе не только приводит экранированию зарядов белков, но и изменяет их.

В докладе мы приводим метод расчета зарядов белков, основанный на использовании изотермы Гендерсона – Хассельбаха, и рассматриваем простую электростатическую модель, описывающую энергию взаимодействия между белками в растворах с различным pH и соленостью. В рамках модели мы анализируем уникальный процесс созревания белковых оболочек вирусов Зика и Денге [1,2]. Мы показываем, что переупаковка белков внешней оболочки в этих вирусах (см. Рис. 1) активируется изменением электростатической энергии их взаимодействия при попадании вируса в кислотную среду. Так в вирусе Денге из-за увеличения расталкивания между положительно заряженными pr-доменами (показаны фиолетовым) они перестают объединяться в тройки и в ходе созревания распределяются по поверхности оболочки равномерно.

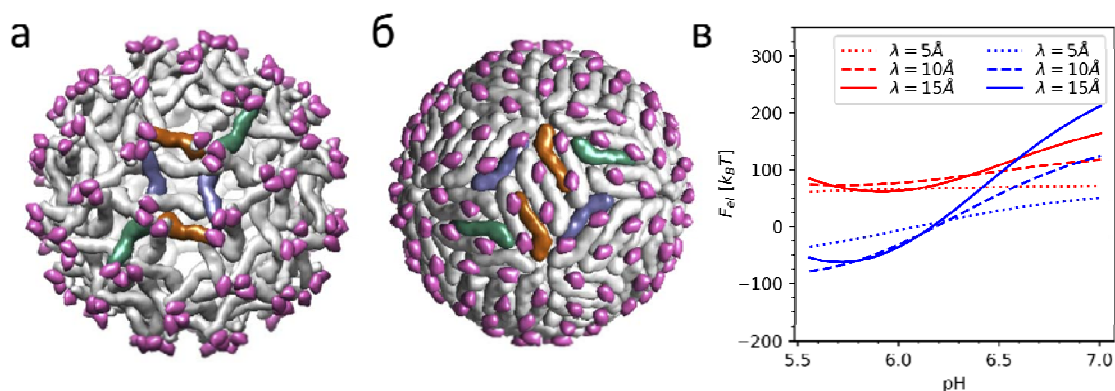


Рис. 1 Оболочка вируса Денге. а) Незрелая пористая оболочка. б) Плотнупакованная структура. в) Энергия электростатического взаимодействия белков в пористой (красный) и плотнупакованной (синий) оболочках.

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

1. Rochal, S. B., Konevtsova, O. V., Roshal, D. S., Božič, A., Golushko, I. Y., & Podgornik, R. (2022). *Nanoscale Adv.* 4(21), 4677-4688.
2. O. V. Konevtsova, I. Y. Golushko, R. Podgornik and S. B. Rochal, *Biomater. Sci.*, 2023, 11, 225–234.

Кинетики элементарных химических реакций в пространстве спектров оптической плотности

Горячев Н.С.^{1,2}

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Оптические методы широко используются в различных областях исследования. Основным достоинством является возможность количественного определения концентрации вещества в среде. При изучении реакций распада или взаимодействия нескольких веществ не всегда известны спектры продуктов реакции. Кроме того, не все исследуемые вещества обладают большими значениями коэффициента экстинкции или исследуются низкие концентрации. На величину и положение спектра поглощения могут влиять: pH среды, ионная сила, диэлектрические свойства растворителя. Несмотря на это стоит задача изучения кинетики реакции.

Рассмотрев элементарные реакции вида:



Получили, что все они могут быть описаны, в N -мерном пространстве оптической плотности $D(\lambda, t)$, прямой линией вида:

$$D(\lambda, t) = [A_0]\varepsilon_A(\lambda) + [B_0]\varepsilon_B(\lambda) + [E_0]\varepsilon_E(\lambda) + [F_0]\varepsilon_F(\lambda) + \\ + (\gamma_1\varepsilon_A(\lambda) + \gamma_2\varepsilon_B(\lambda) + \gamma_3\varepsilon_E(\lambda) + \gamma_4\varepsilon_F(\lambda))x(t)$$

где $D(\lambda, t)$ – кинетика спектров поглощения, $\varepsilon_i(\lambda)$ – экстинкция i -ой компоненты, γ_i – стехиометрический коэффициент i -ой компоненты.

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

Сверхвысоковакуумная сканирующая туннельная спектроскопия как метод исследования единичных нанесенных наночастиц

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

Наночастицы металлов и оксидов металлов используются достаточно длительное время в составе различных материалов, включая катализаторы. Свойства наноразмерных частиц могут разительно отличаться от массивных того же элементного состава. Например, массивное золото, как правило, рассматривается как инертный металл. Но в 1987 было убедительно продемонстрировано, что 3–4-нм кластеры золота являются эффективными катализаторами окисления СО. Возможность непосредственно изучать физико-химические свойства единичных наноразмерных объектов и их модификацию в результате химического взаимодействия появилась сравнительно давно и связана с развитием современных лабораторных методов, таких как зондовая микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Применение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), обладающего атомным пространственным разрешением, позволяет обнаруживать рост полупроводниковых пленок на поверхностях наночастиц, а также адсорбированные молекулы. Для этого необходим анализ особенностей вольт-амперных характеристик туннельных контактов СТМ, включающих в свой состав нанесенные на поверхность наночастицы. В докладе рассмотрены теоретические основы этой методики и на примерах взаимодействия газообразных реагентов с наночастицами золота, никеля, платины и меди, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, демонстрируется ее высокая эффективность.

Эта работа инициирована Борисом Рувимовичем Шубом. Большой вклад в разработку описанных методик внесли М.А. Кожушнер и Н.Н. Колченко.

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

Структурные и динамические свойства ионных жидкостей в заряженных углеродных нанопорах. Молекулярно-динамическое моделирование

Гурина Д.Л.^{1,2}, Одинцова Е.Г.^{1,2}, Будков Ю.А.^{1,2}

1. ИХР РАН, Иваново

2. МИЭМ НИУ ВШЭ, Москва

Ионные жидкости (ИЖ), обладая рядом преимуществ перед обычными электролитами, давно привлекают внимание сообщества, специализирующегося на суперконденсаторах (СК). Такие свойства ионных жидкостей, как широкое электрохимическое окно, способность оставаться стабильными при гораздо более высоких температурах, чем обычные растворители, и в то же время возможность работы СК, основанных на ИЖ, при очень низких температурах вызывают большой интерес к применению СК в устройствах цифровой связи, бытовой электроники, гибридных электромобилей, космической промышленности.

Использование ИЖ в качестве электролитов в СК ставит перед исследователями ряд задач, одной из которых является изучение поведения ИЖ в порах нанометрового размера. Возникает необходимость в получении детальной информации о структуре ИЖ в порах и взаимодействиях на границе раздела электрод-электролит (от этого зависит электрическая емкость системы), о транспортных свойствах (динамике и вязкости ИЖ, определяющих времена зарядки/разрядки устройства), о расклинивающем давлении (которое связано с циклическим ресурсом СК).

В докладе будут представлены результаты молекулярно-динамического моделирования поведения имидазолиевых ИЖ в заряженных плоских углеродных порах шириной от 1 до 15 нм. Будут обсуждаться такие характеристики, как зарядовая, массовая и численная плотности ИЖ внутри поры, расклинивающее давление как функция ширины поры, функции радиального распределения и угловые распределения, среднеквадратичные смещения, коэффициенты самодиффузии, электропроводность. Будет показана корреляция между расклинивающим давлением и структурой ионной жидкости, проведена оценка влияния длины боковой алкильной цепи катиона и типа аниона на структуру и динамику ИЖ в порах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-11-00031).

Каталитические процессы синтеза низкоуглеродных топлив и мономеров

Дементьев К.И.
ИНХС РАН, Москва

Одним из направлений Стратегии научно-технологического развития РФ по переходу к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике является создание технологий замкнутого углеродного цикла, подразумевающего нулевой баланс потребляемого и выделяемого в атмосферу углерода. Переход к экономике такого рода возможен за счет постепенного отказа от ископаемых источников энергии одновременно с вовлечением в переработку возобновляемого сырья, техногенного диоксида углерода и углеродсодержащих отходов.

Перспективным классом соединений являются оксиметиленовые эфиры (ОМЭ) – олигомеры формальдегида, содержащие CH_2 - и CH_2O - в качестве концевых групп, которые синтезируют путем взаимодействия метанола и формальдегида. Применение ОМЭ в качестве дизельного топлива позволяет снизить нагарообразование и объем токсичного выхлопа при сгорании, нивелировать углеродный след и вовлечь оксигенаты в производство ценных продуктов, что безусловно является их неоспоримым преимуществом. Ещё одним классом оксигенатов, рассматриваемым в качестве высокооктановых компонентов, являются алкилоксалаты (сложные эфиры щавелевой кислоты). Производство оксалатов предполагает использование монооксида углерода в качестве сырья, что может быть рассмотрено в качестве процесса с потенциалом в области улавливания и рециркуляции оксидов углерода. Перспективы использования оксигенатов в таких двигателях обусловлены их химической структурой: в частности, отсутствием C-C связей, что предотвращает нагарообразование; наличие кислорода в составе молекул, оказывающего влияние на механизм сгорания топлива.

Крупнейшей составляющей углеродсодержащих отходов являются отработанные изделия из полимеров. Значительная часть произведённого в мире пластика используется в качестве упаковочных материалов. При таком ежегодном объёме производства и потребления пластиков, в современном мире уже накоплены миллиарды тонн отходов синтетических полимеров, и это количество увеличивается возрастающими темпами. Глубокая химическая переработка таких отходов является одним из глобальных вызовов мировой химической науке и промышленности. Вместе с тем, очевидно, что такая переработка может стать основой высокоприбыльной индустрии, если используемые для этого методы и процессы будут не только эффективными, но и экологически чистыми, удовлетворяя строгим требованиям «зелёной химии».

Особенности деградации биополимерных композитов в условиях *in vitro*

Демина В.А.^{1,2}, Демидова А.С.³, Алексанян М.М.⁴

1. ИСПМ РАН, Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
3. РТУ МИРЭА, Москва
4. ФГБНУ «РНЦХ им. академика Б.В. Петровского», Москва

С каждым годом возрастает интерес и к биоразлагаемым материалам, способным распадаться на нетоксичные вещества за относительно короткий промежуток времени. Особое место в сфере научного исследования занимают биоразлагаемые синтетические полимеры. В частности, такие полимеры применяются для изготовления крепежных изделий для остеосинтеза. Помимо этого они перспективны для изготовления устройства для закрытия дефекта фиброзного кольца после хирургического вмешательства и предотвращения развития рецидивной грыжи. Какая бы область применения данных материалов в медицине не была бы, особое внимание следует уделять изменению физико-химических свойств имплантатов при деградации.

В данной работе были исследованы особенности деградации композитов на основе полилактида с 5 вес.% и 20 вес.% содержанием гидроксиапатита. Из композитов изготовили образцы толщиной 1 и 2 мм. Процесс деградации изделий из поли(L-лактида) в условиях *in vitro* изучали по методике, описанной в ГОСТ Р ИСО 13781-2011. Внешние изменения наблюдались только у образцов с 20 вес.% гидроксиапатита, а именно появились трещины и пузыри на поверхности, при этом данный образец демонстрировал наибольшее увеличение веса. Снижение молекулярной массы происходило плавно у всех образцов. Формы кривых ММР и у ненаполненного материала, и у 5% композита оставались практически неизменными, в то время как у 20% композита происходит постепенный рост низкомолекулярного плеча. Кинетические модели показали, что композит с 20 вес.% наполнителя разлагается быстрее остальных, при этом наблюдалась тенденция к увеличению скорости деградации при увеличении толщины образца. Отмечалось небольшое плавное снижение механических свойств при испытаниях на изгиб и растяжение для ненаполненного полилактида. Образец с 5 вес.% наполнителя на протяжении двух месяцев сохраняет свои прочностные характеристики. Образцы же с 20 вес.% начинают терять свои прочностные характеристики спустя месяц деградации. По данным ДСК степень кристалличности не изменяется за 4 месяца исследований, а данное снижение механических свойств коррелирует с падением молекулярной массы.

Флуоресцентные фотоконвертируемые полимерные метки для клеточного трекинга

Демина П.А., Абрамова А.М., Горячева И.Ю.
СГУ, г. Саратов

Стабильные фотоконвертируемые метки необходимы для решения ряда биологических задач, таких как создание очищенных клеточных линий, регенерация тканей, лечение аутоиммунных заболеваний. Точно так же такие метки можно использовать для наблюдения за миграцией мелких паразитов внутри хозяина и реакцией клеточного таксиса. Традиционно для этих целей используют GFP-подобные белки (mEosFP, tdEosFP, Dendra, Dronpa, Kaede, KikGR, mOrange и др.). Однако, несмотря на все преимущества, этот метод предполагает создание новых трансгенных или модификаций первичных клеточных линий. В результате получаются мутантные клетки, что ставит под сомнение адекватность экстраполяции их свойств на первичные культуры клеток и возможность последующего использования таких культур в персонализированной медицине. Кроме того, есть клеточные линии, трансфекция которых может запустить опоптотический процесс. Помимо этого, некоторые GFP-подобные белки могут деградировать, проявлять свойства цитотоксичности и склонность к агрегации.

В данной работе представлены разработанные низкотоксичные органические небелковые фотоконвертируемые метки на основе полимерных микрокапсул и флуоресцентного красителя родамин Б. Полученные метки демонстрируют высокий уровень флуоресценции, стабильность и захват клетками без необходимости генной мутации. Было продемонстрировано, что фотопреобразование синтезированных меток осуществляется в широком диапазоне параметров лазерного излучения, однако эффективность преобразования зависит от плотности мощности лазера, длины волны облучения и количества воздействий. Было установлено, что после лазерного облучения пик флуоресценции красителя претерпевает гипсохромный сдвиг, достаточный для визуализации фотоконверсии с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Были изучены захват, накопление и токсическое действие полученных флуоресцентных меток различными типами клеток. Было установлено, что разработанные метки не вызывают выраженного токсического действия, а фотоконверсия меток внутри клеток не приводит к их гибели. Перечисленные свойства, а также высокая стабильность флуоресцентных меток позволяют обнаруживать выделенную клетку в течение длительного периода времени.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00313, <https://rscf.ru/project/22-23-00313/>.

Спектральные исследования плазмон – усиленных фотопроцессов неупругого рассеяния света молекул метотрексата

Демичкевич Е.А., Зюбин А.Ю., Евтифеев Д.О., Зозуля А.С., Докторова С.А.,
Рафальский В.В., Самусев И.Г.
БФУ им. И. Канта, Калининград

Данная работа посвящена исследованию медицинского препарата «метотрексат» (MTX) и его спектральной идентификации в плазме крови человека методом комбинационного рассеяния света с использованием синтезированных оптических поверхностей на основе золота и серебра.

MTX применяют в высоких дозах для лечения нескольких видов рака, а также его назначают в низких дозах как средство от различных аутоиммунных и воспалительных заболеваний, таких как ревматоидный артрит (РА), псориаз, саркоидоз.

Диапазон между минимальной эффективной концентрацией и минимальной токсической концентрацией MTX крайне мал. Высокие терапевтические концентрации MTX могут вызывать различные побочные эффекты. С другой стороны, если концентрация препарата в организме недостаточная и является ниже, чем указано в терапевтическом окне, то эффекта от лечения отсутствует и заболевания прогрессируют. Фармакокинетика препарата отличается высокой межиндивидуальной вариабельностью, и оптимальная доза MTX должна подбираться индивидуально. Поэтому, необходим терапевтический лекарственный мониторинг (ТЛМ) MTX для отслеживания его фармакокинетики, подбора эффективной дозы и снижения риска токсичности.

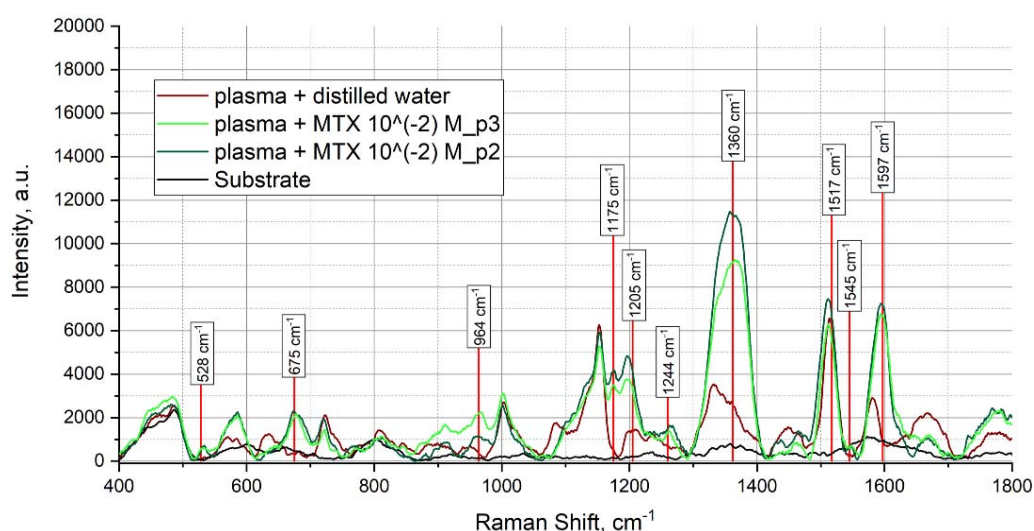


Рисунок 1. Спектры КРС от плазмы, разведенной дист. водой и плазмы, разведенной MTX концентрацией 10^{-2} М.

Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамках Соглашения №075-02-2022-872.

Получение новых мембранных пленочных и нетканых материалов на основе сополи(уретан-имидов) и полиимидов

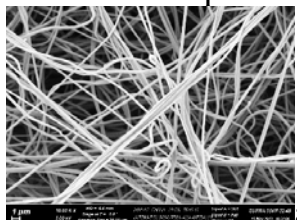
Диденко А.Л.¹, Ваганов Г.В.², Нестерова А.С.¹, Камалов А.М.^{2,3},
Крафт В.Е.³, Анохина Т.С.¹, Борисов И.Л.¹, Волков В.В.¹, Иванькова Е.М.²,
Попова Е.Н.², Кобыхно И.А.³, Мамаев Н.Н.³, Юдин В.Е.², Кудрявцев В.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва

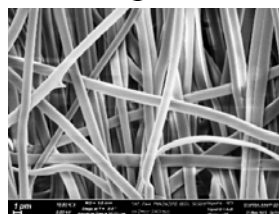
2. ИВС РАН, Санкт-Петербург

3. СПбПУ, Санкт-Петербург

В настоящей работе получены эластичные и термостойкие ультрафильтрационных мембран, для разделение различных смесей в органических и водных растворителях медицинского и общего направления. Получены мембранные материалы на основе смесей полиимидов (ПИ) с близкими им по строению сополи(уретан-имидов) (СПУИ). Мембранные материалы получены путем отжига смесей полиимида и сополи(уретан-имида) вплоть до температуры 400°C¹. Дополнительно мог применяться гидролиз полученных сополимерных покрытий с целью получения пористых полимерных структур с мембранными свойствами. Методом электроформования² получены мембранные нетканые материалы из полиимидов и модификаций на их основе сополи(уретан-имидов) (рис.1). Проведено комплексное исследование влияние условий электроформования из растворов преполимеров и сополимеров на мембранные и физико-механические свойства получаемых нетканых материалов. Найдены оптимальные условия приготовления растворов полимеров и преполимеров на основе ПИ и СПУИ, при которых методом управляемого электроформования были получены нетканые мембранные материалы с необходимыми эксплуатационными и фильтрационными характеристиками. Методом ИК-спектроскопии установлена конечная температура имидизации мембранного материала из полимеров. Методами атомно-силовой и сканирующей микроскопии оценена морфология поверхности и размер пор полученных мембранных пленочных покрытий и нетканых материалов.



а



б

Рис.1: а) – нетканое покрытие СПУИ, б) – нетканое покрытие ПИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00831)

Список литературы:

- [1] N. Takeichi T., Arimatsu K., //J. of Photopolymer Science and Technology.2001. V.14, N.1.P.67–72. DOI:10.2494/photopolymer.14.67
- [2] Teo W.E., Ramakrishna S. //Nanotechnology. 2006.V.17.N14.P.89–106. DOI:10.1088/0957-4484/17/14/R01

Восстановление оксидов меди монооксидом углерода при приложенном потенциале

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

Квантовохимическими расчетами была проанализирована активность восстановления оксидов меди монооксидом углерода при приложенном потенциале. Согласно оценкам, наибольшая активность должна наблюдаться для Cu_2O , активность аллотропов CuO должна быть заметно меньше. Небольшие потенциалы порядка одного вольта влияют на энергии связывания CO с оксидами и энергию реакции восстановления оксидов, что в итоге и определяет активность восстановления оксидов. В случае Cu_2O и ряда аллотропов CuO отрицательный потенциал способствует реакции восстановления, что согласуется с экспериментом.

Квантовохимические расчеты осуществлялись в программном пакете Quantum Espresso в рамках GGA с функционалом PBEsol в ультрамягких псевдопотенциалах. Атомные структуры поверхности оксидов меди Cu_2O и CuO обладают симметричными центрами адсорбции четырех различных типов, два из которых находятся на атомах кислорода, а два – на атомах меди. Для всех указанных центров адсорбции был проведен расчет адсорбции CO и реакции восстановления, в том числе и при приложенных потенциалах.

В результате проведенного квантово-химического моделирования данных реакций, а также расчета изменений спроектированных плотностей состояний атомов активных центров адсорбции определены наиболее активные типы поверхности, а также влияние приложенного потенциала на термодинамику протекающих поверхностных адсорбционных процессов. Согласно полученным результатам большая активность характерна для поверхности Cu_2O , что согласуется с данными СТМ/СТС-экспериментов по восстановлению наночастиц меди. Полученный вывод следует как из большего количества реакционноспособных сайтов поверхности Cu_2O , так и из сравнения термодинамических параметров реакций адсорбции и десорбции CO для сайтов на оксидах Cu_2O и CuO . Наблюдаемое в эксперименте увеличение степени восстановления при отрицательных потенциалах может осуществляться за счет сайтов O1 на Cu_2O и CuO ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, C2/c) на которых процесс остается термодинамически выгодным. Кроме того, моделирование также подтвердило сохранение окисленных участков на поверхности наночастиц после взаимодействия с CO , поскольку термодинамика некоторых сайтов оксидов Cu_2O и CuO указывает на их блокировку за счет сильно-связанных адсорбированных молекул CO .

1. Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A., et. al, Nanomaterials. 2021. V. 11, № 2. P. 1–10, 279

Определение времени задержки при математическом моделировании газофазного горения углеводородов

Дубовицкий В.А., Иванова А.Н., Карнаух А.А.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черногловка

Для процесса горения топливно-воздушной смеси газообразных углеводородов и оксигенатов характерно наличие относительно продолжительного времени, в течение которого нет видимых изменений, но накапливаются микроскопические концентрации радикалов, приводящие в итоге к быстрому взрывообразному изменению компонент и температуры. Исторически именно обнаружение явления задержек Мелвина [1] послужило одним из первых надёжных экспериментальных доказательств разветвлено-цепной природы кинетического механизма окисления углеводородов. Корректный учёт величины времени задержки играет важную практическую роль при оптимизации целевых характеристик процесса в реакторе (в периодическом реакторе идеального смешения, в струйном реакторе).

Анализ проведённых нами расчетов и литературы показал, что в настоящее время имеется значительное несоответствие даже в определении самого понятия времени задержки у различных авторов (время достижения заданного прироста температуры, время достижения максимума концентрацией радикала OH , времена начала активного изменения температуры и давления, а также максимума их ускорения, время завершения изотермического цепного роста концентраций радикалов и т.п.), которые имеют большой разброс значений и разный смысл.

В работе используется обширная кинетическая схема (~40 компонент, 423 стадии), расширяющая модель [2]. Особенностью схемы является наличие блока реакций т.н. пероксидного цикла, отсутствующего в таких известных базах данных, как CHEMKIN и GRI-MECH-3. Без этих реакций описание низкотемпературной стадии окисления углеводородов, определяющей состав продуктов и задержки, некорректно. На основе расчётов для горения типичных топливно-воздушных смесей углеводородов выделен набор параметров кинетических кривых, совместно характеризующих задержку и глубину конверсии процесса.

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

- [1] Melvin, A. Spontaneous Ignition of Methane-Air Mixtures at high Pressure. I.- The Ignition Delay Preceding Explosion. II. The Explosive Region of Reaction/ Combustion & Flame, 1966, v.10, pp 120-128, 129-134
- [2] Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. // Advances in Chemical Engineering. Ed.: G.B.Marin. Elsevier. 2007. V.32. 171-263.

Исследование периода индукции воспламенения альтернативных топлив, в том числе, содержащих оксигенаты, на ударной трубе

*Яновский Л.С.^{1,2,3,4}, Ежов В.М.^{1,2}, Червонная Н.А.², Ильина М.А.^{1,2},
Новаковский Д.В.^{1,2}*

1. ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова», г. Москва,
2. ФГБУН «ФИЦ ПХФ и МХ», г. Черноголовка,
3. ФГБУ «РАРАН», г. Москва,
4. ФГБОУ ВО «МАИ (НИУ)», г. Москва,

подавляющее большинство данных по периоду индукции воспламенения (ПИВ) углеводородов получены в отраженной волне при высоких значениях давления и температуры [1]. Организовать измерения ПИВ для температур $T < 1100$ К и давлений, близких к атмосферному, сложнее.

Данные исследования проведены в падающих ударных волнах. Начало воспламенения топливовоздушной смеси определялось спектрометрическим методом по появлению излучения радикала OH. В качестве газа-толкателя использовался He.

Достоверность методики измерения ПИВ в падающих ударных волнах подтверждается сопоставлением полученных результатов в [2].

Получены новые данные по ПИВ альтернативных топлив, таких как метановодородные, пропанбутановые смеси, а также смесей паров алканов C_5 - C_8 и автомобильного бензина с добавлением паров метанола, этанола и изопропанола в стехиометрическом соотношении с воздухом в диапазоне температур 700-2000 К и давлений $P = 0,9$ -1,4 атм.

Установлена высокая корреляция полученных значений ПИВ углеводородов и автомобильного бензина со значениями их октановых чисел.

Результаты могут быть использованы при проектировании энергоустановок, разработке требований к перспективным топливам и оценке пожаровзрывобезопасности альтернативных.

Исследования проведены в рамках госзадания № АААА-А19-119120690042-9.

Список используемой литературы

1. J. Huang, P.G. Hill, W.K. Bushe Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiment and modeling. J. Combustion and flame, 2004, No. 136, 25-42
2. Huang J., Hill P.G., Bushe W .K., Munshi S.R., // Combust. Flame. 2004, V.136, P. 25.

Разработка метода определения состава белковой короны на липидных наночастицах при инкубации с сывороткой крови

Епанчинцева А.В., Довыденко И.С., Полетаева Ю.Е., Рябчикова Е.И.
ФГБУН ИХБФМ СО РАН, Новосибирск

Попадая в биологическую среду, любые наночастицы взаимодействуют с её компонентами, которые формируют вокруг наночастиц так называемую белковую корону, состоящую из двух принципиально разных слоев: жесткой и мягкой короны. Жесткую корону формируют компоненты, которые необратимо связываются с поверхностью наночастиц, в то время как компоненты мягкой короны находятся в динамическом равновесии процессов сорбции и десорбции на поверхности жесткой короны и наночастиц. Опубликованы сотни работ, посвященные изучению жесткой короны; определен белковый состав её разных вариантов. Между тем, мягкая корона вызывает большой интерес исследователей на фоне полученных данных о её влиянии на различные физиологические и патологические процессы. Мягкая корона в значительной мере определяет свойства и «поведение» наночастиц в организме, многие исследователи считают, что ключ к эффективным препаратам наномедицины называется «управление составом мягкой короны».

Установлено, что характер взаимодействия наночастиц с клетками определяется именно компонентами мягкой короны, а не химическим составом поверхности частиц. Очевидно, что без знания белкового состава мягкой короны невозможно получать точные данные о поведении наночастиц в разных биологических средах и, соответственно, целенаправленно «управлять» этим поведением. Однако, на текущий момент не описано ни одного метода, позволяющего установить реальный белковый состав мягкой короны.

Нами был предложен метод определения белкового состава мягкой короны, в основе которого лежит модификация белков сыворотки крови бифункциональным агентом (БФМ), содержащим две ортогональные реакционноспособные группы. Одна из групп каждого БФМ обеспечивает стабильное связывание модифицирующего агента с белком в водном растворе сыворотки. Вторая, под действием ультрафиолетового излучения, обеспечивает ковалентное связывание с поверхностью модельных наночастиц (МНЧ) или близлежащими на поверхности МНЧ белками сыворотки. Представляемый метод также включает разработку щадящего метода очистки МНЧ, несущих на своей поверхности белковую корону, от других компонентов сыворотки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 22-15-00228

Изучение механизма образования синглетного кислорода при фотовозбуждении плазмонных наночастиц

Сафин Р.Р.^{1,2}, Ершов К.С.^{1,2}, Валиулин С.В.¹, Пыряева А.П.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Плазмонные наночастицы привлекают внимание все большего числа исследователей благодаря своим специфическим физическим, химическим и в особенности оптическим свойствам. У плазмонных, в том числе золотых и серебряных наночастиц, наблюдается интенсивная полоса поглощения в видимой области, обусловленная поверхностным плазмонным резонансом – колебаниями электронов в зоне проводимости металлических наночастиц, возникающими в результате взаимодействия электронов с электромагнитным полем падающего излучения. Возбуждение металлических наночастиц в полосе плазмонного резонанса может увеличивать эффективность некоторых фото процессов, приводя к образованию активных частиц кислорода (супероксид аниона, гидроксильного радикала и синглетного кислорода) даже в отсутствии сторонних фотосенсибилизаторов. Плазмонные наночастицы сами по себе могут выступать в роли перспективных фотосенсибилизаторов, обладая при этом хорошей фотостабильностью, небольшой цитотоксичностью и имея перестраиваемую полосу поглощения поверхностного плазмонного резонанса с высокими коэффициентами экстинкции на 3-5 порядков большими, чем у органических красителей. Установление точного механизма генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении плазмонных наночастиц является актуальной задачей с точки зрения рационального дизайна наночастиц и их использования в приложениях.

В настоящей работе исследуется процесс образования синглетного кислорода при фотовозбуждении водных суспензий наночастиц золота и серебра в полосе плазмонного резонанса. Наблюдаемая короткоживущая люминесценция со спектральным максимумом около 1300 нм отнесена к люминесценции молекул синглетного кислорода. Предполагается, что образование синглетного кислорода при фотовозбуждении золотых наночастиц происходит в результате однофотонного процесса, а при фотовозбуждении серебряных наночастиц процесс протекает в два этапа в результате трехфотонного поглощения возбуждающего излучения. Полученные результаты позволяют заключить, что процесс образования синглетного кислорода при фотовозбуждении суспензии серебряных наночастиц определяется временем жизни адсорбированного на поверхности супероксид аниона и спектром фотоотщепления электрона от супероксида аниона в исследуемой среде.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 22-23-00921.

Синтез и исследование физико-химических свойств сложных Со- и Ni-алюминиевых систем на основе продуктов центробежной термической активации кристаллического гиббсита

Жужгов А.В., Исунова Л.А., Кругляков В.Ю., Супрун Е.А., Горкуша А.С.
ИК СО РАН, Новосибирск

Ранее нами в работах [1-3] продемонстрирована возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения Mg- и Ba-алюминиевых систем стехиометрического состава $MeAl_2O_4$ (где $Me = Mg^{2+}, Ba^{2+}$) путем гидрохимической обработки продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислого магния или бария в гидротермальных и «мягких» условиях (при комнатной температуре). В сопоставлении с традиционным керамическим методом это позволяет снизить температурный режим термической обработки и синтезировать высокодисперсные продукты алюмината магния или бария.

На основе полученного задела, отраженного в работах [1-3], нами обнаружена повышенная реакционная способность центробежно термоактивированных продуктов гиббсита по отношению к водным растворам азотнокислого кобальта и никеля при комнатной температуре, а также в гидротермальных условиях. С использованием ряда физико-химических методов исследования показана возможность получения высокопроцентных смешанных алюмокобальтовых и алюмоникелевых оксидных систем, в том числе со структурами шпинелей, содержащих стехиометрическое количество кобальта и никеля (~33 масс.%). Показано, что термообработка продуктов гидрохимического взаимодействия – ксерогелей в диапазоне 350-850⁰С приводит к образованию фаз Co_3O_4/NiO и высокодисперсных твердых растворов кобальта и никеля на базе шпинельной структуры $CoAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ с различным их соотношением. Гидрохимическая обработка суспензий при комнатной температуре обеспечивает после прокаливания преимущественное образование фаз оксидов кобальта и никеля, распределенных на поверхности алюмооксидной матрицы, в то время как гидротермальная обработка при 150⁰С приводит к более глубокому взаимодействию компонентов суспензии на стадии обработки, что приводит после термической обработки к формированию преимущественно плохо окристаллизованных шпинелей («протошпинелей») типа $CoAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$.

Полученные результаты демонстрируют хорошую основу для синтеза высокопроцентных катализаторов, содержащих переходные металлы кобальта и никеля, на основе центробежно термоактивированных продуктов гиббсита, в том числе стехиометрического состава, малоотходным методом, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков, а также сократить суммарное количество нитратов, в сравнении с нитратной классической схемой соосаждения этих соединений с подобным фазовым и химическим составом.

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

[1] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A.etal. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 94. P. 152–161.

[2] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Glazneva T.S.etal. // Chemistry.2022. V. 4. P. 318–328.

[3] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A.etal. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 95. P. 512–518.

Моделирование влияния магнитного поля на ХПЯ и MARY в обратимой реакции фотоиндуцированного переноса электрона в жестких диадах «донор-линкер-акцептор»

Жуков И.В., Фишман Н.Н., Лукзен Н.Н., Юрковская А.В.
МТЦ СО РАН, Новосибирск

Заряженные короткоживущие бирадикалы часто являются интермедиатами фотоиндуцированных процессов, например, в фотосинтезе [1] и выработке электроэнергии в органических фотоэлектрических преобразователях [2]. Для них характерно наличие обменного и диполь-дипольного взаимодействий между электронами и ограниченная относительная подвижность заряженных фрагментов. Как когерентные, так и некогерентные спин-селективные процессы модулируют реакционную способность таких бирадикалов, оказывая влияние на эффективность преобразования энергии поглощаемого излучения [2]. Для разработки управляющего воздействия на эффективность преобразование энергии с помощью магнитного поля необходимо изучить ее зависимость от спин-селективных процессов. Это можно сделать современными методами спиновой химии, например, изучая зависимость выхода продукта химической реакции от магнитного поля (MARY) [3] или зависимость эффектов химической поляризации электронов и ядер (ХПЭ и ХПЯ, соответственно) от магнитного поля. Определение численных значений многих релевантных параметров из полученных экспериментальных данных для реальных систем оказывается возможным при использовании адекватных моделей и численного решения стохастического уравнения Лиувилля. В докладе будет рассмотрено применение описанной стратегии для ряда соединений «донор-линкер-акцептор», изученных методами MARY [3], а также ^1H и ^{13}C фото-ХПЯ с переключением поля [4], позволившей выявить взаимосвязь между электроотрицательностью заместителя в линкере, эффективностью разделения заряда в бирадикале и реакционной способностью соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12023.

Литература:

- [1] K. Möbius, Chem. Soc. Rev. 29, 129 (2000)
- [2] J. Schäfer et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 27093 (2018)
- [3] Mims, D. et al., Science, 374, 1470-1474 (2021).
- [4] I. Zhukov et al., J. Chem. Phys. 155, 224201 (2021)

Определение областей фаз в порах и поиск двухфазного равновесия флюида в порах

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Традиционно термодинамической фазой в макросистеме принято называть гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела. Однако для малых систем, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, например, жидкая капля на подложке, флюид между стенками пор, получено, что состояние гомогенной области флюида зависит от состояния переходной области твердая стенка – флюид. Это обстоятельство приводит к появлению размерного эффекта в малых системах. Поэтому, стоит вопрос о том, что следует называть фазой в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками: 1) только гомогенную часть системы или 2) часть системы, включающую как гомогенную область, так и переходную область между ней и твердой стенкой. Следующим вопросом является, как в данном случае должны быть поставлены условия на термодинамическое равновесие многофазной системы, а именно, должно ли механическое равновесие выполняться относительно 1) только гомогенных частей системы или 2) также и соответствующих переходных областей между ними и твердой стенкой.

Для ответа на эти вопросы и выбора одного из двух перечисленных вариантов было численно исследовано паро-жидкостное расслаивание флюида в щелевидных и цилиндрических порах с неизменяемыми стенками. Расчеты проведены на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннарда – Джонса.

Состояние сосуществующих жидкости и пара в поре определялось из условия термодинамического равновесия, включающего химическое, тепловое и механическое равновесия. Выполнение последнего равновесия рассматривалось по двум вариантам, описанным выше. Показано, что в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, фазами следует называть части системы, включающие гомогенную область и соответствующую переходную область между ней и твердой стенкой, между которыми должно выполняться механическое равновесие при их термодинамическом равновесии.

Также проведено сравнение молекулярных распределений в поре, значений поверхностных натяжений жидкость – твердая стенка, пар – твердая стенка и жидкость – пар и величин контактного угла паро-жидкостного мениска у поверхности стенок пор по двум вариантам определения «фазы».

Химическая модификация диацетата целлюлозы для получения высокопористых микрочастиц

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

1. НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

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

Целлюлоза и ее производные имеют важное промышленное значение и широкий круг применений, однако проблема растворимости полимера зачастую ограничивает его использование. Причиной низкой растворимости является прочность волокон целлюлозы за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей, наряду с жесткостью самих макромолекул [1].

Высокопористые микросферы на основе различных биополимеров вызывают большой интерес исследователей в виду их потенциального применения в качестве систем доставки лекарственных препаратов и клеток, наполнителей мягких материалов, а также за счет способности к сорбции-десорбции различных веществ благодаря большой удельной поверхности и контролируемому объему пор [2].

Диацетат целлюлозы (ДАЦ) – коммерчески доступное производное целлюлозы, обладающее лучшей по сравнению с нативным полимером растворимостью. Однако наличие в цепи полимера полярных гидроксильных и сложноэфирных групп обуславливает образование водородных и диполь-дипольных связей, из-за чего список подходящих растворителей сильно ограничен.

В настоящей работе была проведена химическая модификация диацетата целлюлозы. Были получены нитрат и фталат ДАЦ, растворимые в диметилсульфоксиде (ДМСО) и 1,4-диоксане соответственно. Показана принципиальная возможность получения высокопористых микрочастиц на основе производных ДАЦ методом распыления 1% раствора полимера в ДМСО или 1,4-диоксане в жидкий азот с последующей лиофилизацией. С высокой точностью была определена степень замещения производных целлюлозы методом волюметрического титрования. Оказалось, что степени замещения в 28 и 22 % для нитрата и фталата ДАЦ, соответственно достаточно для растворения производных в подходящих для лиофилизации органических растворителях.

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

Литература

1. Medronho B. et al. // Cellulose, 19(3). 2012. 581–587.
2. Yuan, W. et al. // Int. J. Nanomedicine, 8. 2013. 1111–1120.

Экспериментальные и теоретические исследования компонентов клетки *Mycobacterium tuberculosis* методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Зюбин А.Ю.¹, Лаврова А.И.^{1,2}, Кундалевич А.А.¹, Самусев И.Г.¹

1. БФУ им. И. Канта, Калининград

2. ФГБУ «СПб НИИФ» Минздрава России

Лекарственная устойчивость микобактерий туберкулеза (МБТ) остается серьезной проблемой для глобального общественного здравоохранения, поскольку туберкулез с широкой лекарственной устойчивостью обычно приводит к летальному исходу. В данной работе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследований дезактивированных штаммов *M.tuberculosis* семейства Beijing методом спектроскопии комбинационного и гигантского комбинационного рассеяния света с целью поиска биомаркеров антибиотикорезистентности. Исследуемые штаммы имели различную лекарственную чувствительность: чувствительные, полирезистентные и широкорезистентные. Образцы исследовали методом рамановской спектроскопии с использованием диодного (785нм) лазерного источника возбуждения DPSS в области высоких волновых чисел. В результате были определены колебательные полосы белков и липидов для различения штаммов. Также было проведено моделирование компонент с применением DFTметодов. Мы предполагаем, что полученные результаты могут быть полезны для разработки новых средств экспресс-диагностики для определения различных штаммов *MbT* в клинической медицинской практике.

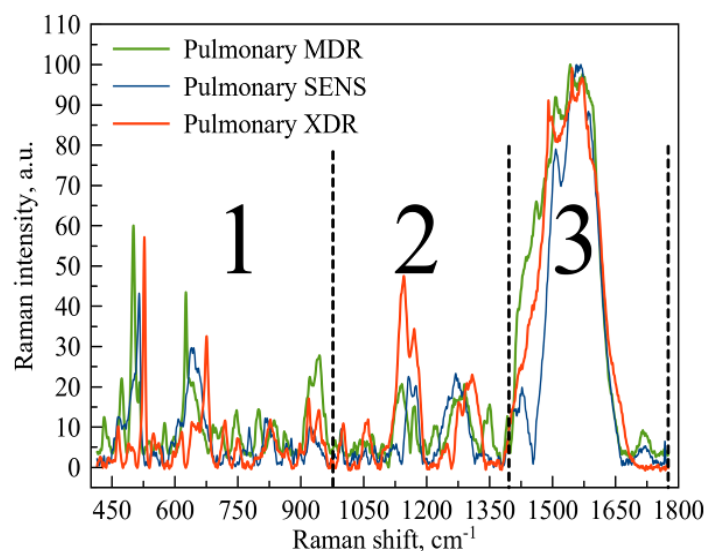


Рисунок 1. Спектры КРС, полученные от штаммов микобактерий в диапазоне 450 – 1800 см⁻¹

Работа выполнена на базе НОМЦ «Северо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской» в рамках Соглашения № 075-02-2023-934.

Нарушение симметрии переносом заряда в возбужденных агрегатах хромофоров

Иванов А.И.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Нарушение симметрии переносом заряда в возбужденных молекулярных агрегатах играет центральную роль в фотохимических процессах, связанных с преобразованием энергии как в искусственных, так и биологических системах. Агрегаты хромофоров привлекают внимание тем, что их фотофизические свойства могут целенаправленно изменяться в широких пределах. Как следствие они привлекательны в разработке оптоэлектронных устройств, а также в качестве фотосенсибилизаторов-катализаторов.

В докладе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований нарушения симметрии в возбужденных молекулах. В рамках простой модели дается интерпретация разнообразных проявлений нарушения симметрии, наблюдаемых в квадрупольных и октупольных молекулах, а также димерах. Несмотря на то, что эти структуры принципиально различны, модели их описывающие имеют глубокую аналогию и отличаются лишь числом возбужденных электронных состояний, влияющих на степень нарушения симметрии.

С теоретической точки зрения наиболее сложными объектами являются диады. Из-за близости энергетических уровней локально-возбужденных и ионных состояний на нарушение симметрии оказывают влияние четыре состояния [1], тогда как в квадрупольных молекулах их два, а в октупольных - три. Исследование диад показало необычную резонансную зависимость степени асимметрии от параметров модели. Резонансы возникают, когда происходит вырождение нижних энергетических уровней. Необычность резонансов заключается в том, что интенсивность и ширина резонанса растут параллельно. Это открывает широкие возможности для управления степенью разделения заряда.

Обнаружение резонансного поведения позволило понять разницу в поведении квадрупольных и октупольных молекул [2]. В квадрупольных молекулах нет вырождения, а в октупольных оно есть в силу их симметрии.

Обсуждается влияние водородных связей хромофора с растворителем на нарушение симметрии [3].

Литература

1. I.F. Antipov, A.I. Ivanov, J. Chem. Phys. 2022, **157**, P. 224104.
2. N.B. Siplivy, A.I. Ivanov, J. Chem. Phys. 2023, **158**, P. 164301.
3. A.I. Ivanov, J. Phys. Chem. B 2022, **126**, P 9038.

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

Влияние хлорохина на радиационно-индуцированную гибель клеток глиобластомы человека

Игнатов М.А.^{1,2}, Трубченкова Т.М.^{1,2}, Яшкина Е.И.^{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 астроцитомы IV степени по классификации ВОЗ, является наиболее смертельным первичным раком мозга, обнаруженным у людей.

Аутофагия –механизм выживания клетки, при котором ненужные или дисфункциональные компоненты и органеллы разрушаются, и преобразуются в материал для жизнеспособных органелл.

Хлорохин, противомаларийное химическое вещество, является ингибитором аутофагии, который блокирует слияние аутофагосом с лизосомой и замедляет подкисление лизосом.

Цель работы - сравнительное исследование воздействия ингибитора аутофагии – хлорохина на культивируемых клетках глиобластомы человека, различающихся по статусу p53 и PTEN: U-251 - (GOFmut-p53 / mut-PTEN), в которой усилены функции мутантного гена p53. LN-229 - (TFPmut-p53 / wt-PTEN) содержащая мутантный, но функционально-потентный в плане трансактивации p53.

Культуры клеток культивировали в среде DMEM в CO₂-инкубаторе 24 часа. Далее, во флаконы и чашки добавляли хлорохин в концентрации 1000, 100, 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001 мкМ, в контрольные образцы хлорохин не вносили.

Облучение проводилось на установке РУСТ в дозе 5Гр с мощностью дозы 1,2 Гр/мин. До облучения клетки инкубировались с хлорохином в течение 24 часов, затем через 24 часа после облучения проводили анализ клеточной гибели по механизмам апоптоза и некроза.

Для оценки раннего апоптоза и позднего апоптоза/некроза использовали флуоресцентные красители YO-PRO-1 и PI, соответственно. Клетки были проанализированы на проточном цитометре BD FACSCalibur.

В результате проведенных исследований было показано дозозависимое увеличение количества погибших клеток с увеличением концентрации хлорохина в клетках. Концентрации хлорохина более 10 мкмоль/мл вызывают гибель клеток глиобластомы линий LN229 и U251 по механизмам апоптоза. Кроме того, выявлены радиосенсибилизирующие свойства хлорохина.

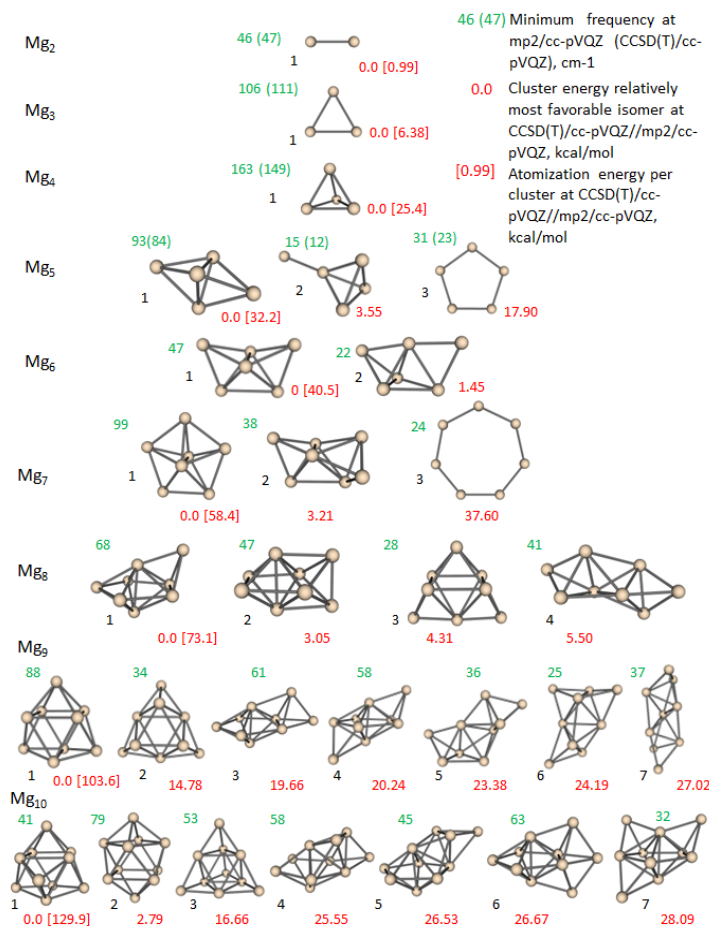
Высокоточная поверхность потенциальной энергии субнаноразмерных кластеров магния

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

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

2. University of Central Florida, Orlando, USA

Закономерности формирования структуры металлических кластеров являются открытой проблемой теоретической химии. Структуры изомеров кластеров магния Mg_2 - Mg_{10} , образующие полный набор изомеров (локальных минимумов (ЛМ) ППЭ), найденный ранее на уровне DFT (BP86/6-31G(d)), оптимизированы на уровне MP2/сс-pVQZ с уточнением энергии по CCSD(T)/MP2/сс-pVQZ. Глобальные минимумы (ГМ) этих кластеров оптимизированы на уровне CCSD(T)/сс-pVQZ. Для всех оптимизированных структур проведены расчеты колебательных частот. Расчет на высокоточном уровне теории сокращает набор структурно-стабильных ЛМ со 104 до 22 для Mg_2 - Mg_9 , и приводит к появлению двух дополнительных ЛМ (плоских циклических Mg_5 , Mg_7), отсутствующих на ППЭ DFT. Энергии связи кластеров, найденные на уровне CCSD(T)/MP2/сс-pVQZ близки к энергиям, найденным на ППЭ DFT. Для изомеров ППЭ DFT проведен поиск переходных состояний для структурной перегруппировки изомеров друг в друга. Обнаружено, что энергии активации таких перегруппировок сильно различаются, варьируясь от 0.1 ккал/моль до 20 ккал/моль. Структуры



найденных ЛМ, их энергии связывания и частоты колебаний приведены на Рис. Результаты расчета CCSD(T)/MP2 подтверждают выводы, сделанные на основе расчета DFT относительно смены структурных мотивов ГМ при росте кластеров: тетраэдрические и бипирамидальные структуры сменяются декаэдрическими, которые затем переходят в устойчивые призматические структуры. Тетраэдрические структуры, предсказываемые ранее [Nat. Commun., 2019, 10, 3727] как «магические», являются менее выгодными, хотя и близкими к ГМ.

Фин. поддержка: ПАСЛ «Приоритет-2030» (Н-473-99)

Синтез, структура, проводящие и сенсорные свойства металлоксидных нанокомпозитов на основе оксида индия

Иким М.И.

ФИЦ ХФ РАН, Москва

Одним из факторов, определяющих сенсорные свойства металлоксидного композита, является взаимодействие между его компонентами. Это взаимодействие может быть обусловлено специфическими контактами между присутствующими в композите наночастицами различных оксидов металлов. В результате этих контактов происходит перенос атомов, молекул и ионов, возникающих на каталитически активных наночастицах при диссоциации молекул исследуемого газа и кислорода, на богатые электронами наночастицы. Возможно также взаимозаряджение частиц при переносе электронов между наночастицами.

Кроме того, взаимодействие между металлоксидами в процессе формирования композита может заключаться в допировании, т.е. внедрении ионов металлов одного оксида в кристаллическую решетку другого оксида. При этом происходит замещение ионов в кристаллической решетке частиц с образованием соответствующего твердого раствора, что, в конечном итоге, может оказывать существенное влияние на сенсорные свойства композита.

Эффект, оказываемый внедрением ионов металла в решетку другого оксида, зависит от соотношения между размерами и валентностью ионов металлов в компонентах сенсорной системы. Особенно сильное влияние на сенсорный процесс оказывает гетеровалентное допирование, при котором валентности ионов металла в основном и допирующем оксиде различаются между собой. В этом случае при формировании композитов ионы одного металлоксидного компонента, переходя в наночастицы другого, вызывают перераспределение зарядов в системе и таким образом влияют на ее проводимость.

В зависимости от свойств оксидов металлов их сочетание в композите оказывает как положительный, так и отрицательный эффект на сенсорные свойства. Поэтому для создания новых материалов на основе наноструктурированных оксидов металлов с определенным набором свойств выяснены особенности взаимодействия между компонентами композита. Кроме того, установлено влияние этого взаимодействия, а также природы компонентов и способа формирования композитов на их сенсорные свойства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00010; [https:// rscf.ru/project/22-79-00010/](https://rscf.ru/project/22-79-00010/).

LaFe_{1-x}Ni_xO₃ перовскиты в реакции высокотемпературного разложения закиси азота

Исупова Л.А., Иванова Ю.А.

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

Перовскиты ABO₃ благодаря своим физико-химическим свойствам представляют интерес в качестве катализаторов различных высокотемпературных процессов, протекающих с участием кислорода оксида, свойства которого могут значительно варьироваться при замещениях как в подрешетке А, так и В. Известно, например, что LaFeO₃, LaCoO₃, LaMnO₃ активны в реакции высокотемпературного разложения закиси азота (озон разрушающего газа, образующегося в качестве побочного продукта при окислении аммиака на платиноидных сетках в производстве азотной кислоты), а введение Sr в подрешетку лантана (система La_{1-x}Sr_xMnO₃) или марганца в подрешетку железа (система LaFe_{1-x}Mn_xO₃), приводит к увеличению (при определенных x) активности оксидов в реакции разложения закиси азота, контролируемой стадией десорбции кислорода [1-2].

Объектом исследования данной работы являются перовскиты LaFe_{1-x}Ni_xO₃ (x=0–1), приготовленные методом Pechini с последующей термообработкой при 900 °С, которые были исследованы в реакции высокотемпературного разложения закиси азота. Физико-химические свойства оксидов охарактеризованы методами РФА, ВЕТ, ЭМ, РФЭС, H₂-ТПВ.

Показано, что все приготовленные образцы являются однофазными перовскитами с удельной поверхностью 5-10 м²/г, при x<0.6 это орторомбические перовскиты, при x>0.6 – ромбоэдрические.

Установлено, что при введении никеля конверсия закиси азота увеличивается и более существенно, чем при введении марганца [2]. Максимальной конверсией (97% при 900 °С и времени контакта 0.001с) характеризовался образец x=0.6. Результаты обсуждаются с точки зрения наблюдаемых форм кислорода, состава поверхности и микроструктуры оксидов.

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

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

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

Кинетическая модель термического разложения азотнокислого раствора ацетогидроксамовой кислоты

Калистратова В.В., Белова Е.В.
ИФХЭ РАН им. Фрумкина, Москва

Ацетогидроксамовая кислота (АГК) широко применяется в различных областях химической промышленности. В радиохимической отрасли её используют в качестве восстановителя и комплексообразователя для многовалентных элементов. АГК применяют на стадиях экстракции и реэкстракции в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), где используют растворы азотной кислоты и дополнительный нагрев до 50°C. АГК является неустойчивым веществом, при температурах ниже 80°C в растворах азотной кислоты она гидролизуеться и разлагается с выделением тепла. В работе на основе экспериментального определения параметров разложения раствора АГК в 12 моль/л HNO_3 получено кинетическое уравнение экзотермической реакции.

Исследования проводили в адиабатическом калориметре Netzsch MMC 274 Nexus с тепловой компенсацией. В экспериментах измеряли температуру начала экзотермической реакции, давление, величину максимального саморазогрева, скачок давления в процессе реакции, тепловой эффект реакции, длительность протекания экзотермической реакции, удельный объем выделившихся газообразных продуктов, время до достижения максимальной скорости реакции.

Экзотермическая реакция взаимодействия раствора АГК с азотной кислотой является автокаталитической. Установлено влияние скорости и времени нагрева растворов на основные, перечисленные выше, термические параметры: все они снижаются при увеличении времени нагрева. Определены кинетические параметры уравнения, описывающего зависимость скорости экзотермической реакции от времени. Энергия активации, согласно этому уравнению, находится в интервале от 80 до 90 кДж/моль. На основе полученной кинетической модели, рассчитаны скорости реакции и степени разложения раствора в различных условиях – адиабатических, изотермических, динамических. Показана принципиальная возможность оценки термической устойчивости азотнокислых растворов с учётом вариабельности условий с помощью модели на основе кинетических уравнений реакции. Проведена методом ДСК проверка модели и показано соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Широкополосная ближняя инфракрасная фотолюминесценция корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), легированного Cu^{2+}

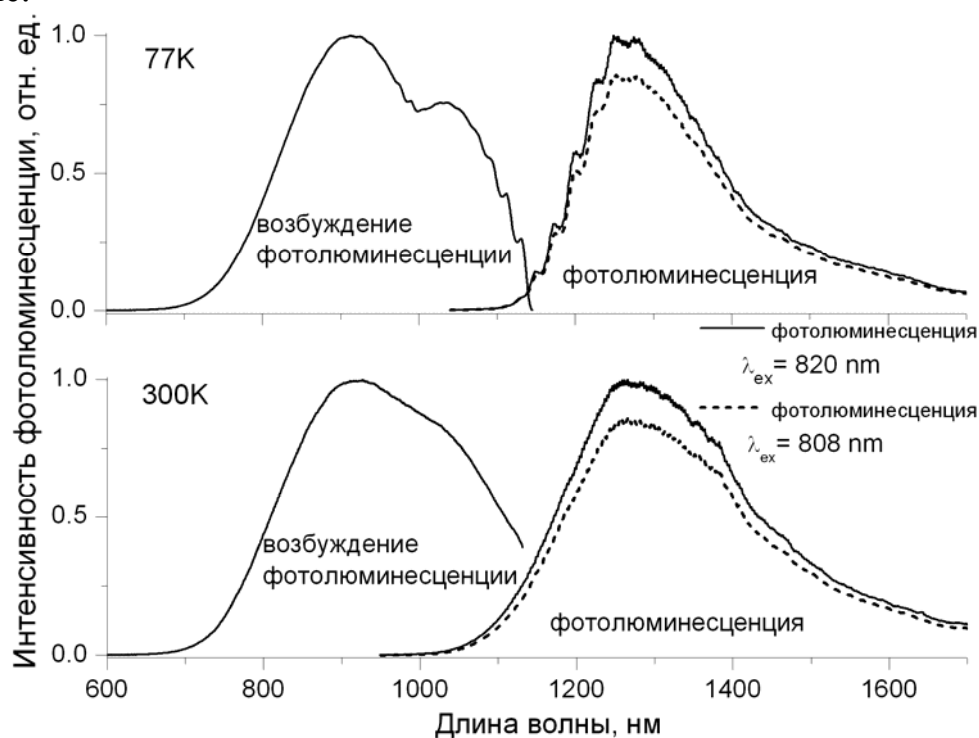
Капустин А.А.¹, Романов А.Н.¹, Хаула Е.В.¹, Костюков А.А.², Егоров А.Е.²,
Кузьмин В.А.², Корчак В.Н.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. ИБХФ РАН, Москва

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) является классическим материалом квантовой электроники. Ti-сапфир ($\text{Ti}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) положил начало развитию нового поколения твердотельных лазеров, перестраиваемых в широком спектральном диапазоне и генерирующих фемтосекундные импульсы. Катион Cu^{2+} с конфигурацией d^9 является «дырочным» аналогом Ti^{3+} (d^1). Таким образом, по аналогии с Ti-сапфиром, можно ожидать широкополосной фотолюминесценции (ФЛ) в корунде, легированном Cu^{2+} .

Нами получены и исследованы образцы корунда, легированные ионами Cu^{2+} и Ge^{4+} (солегирование Ge^{4+} необходимо для зарядовой компенсации). Образцы демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в ближнем ИК-диапазоне.



Показанные выше спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции свидетельствуют о сильной электрон-фононной связи оптического перехода и значительном искажении геометрии основного электронного состояния примесного центра Cu^{2+} вследствие эффекта Яна-Теллера. Тем не менее, интенсивная широкополосная фотолюминесценция $\text{Cu,Ge}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается даже при комнатной температуре с удовлетворительным квантовым выходом.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ, грант № 160-23-23)

Полимерные катионпроводящие электролиты для литиевых и натриевых источников тока

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

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МФТИ, Долгопрудный

В настоящее время актуален поиск и создание новых полимерных материалов, обладающих высокими электротранспортными и хорошими физико-химическими свойствами. Наиболее востребованным материалом в качестве полимерной мембраны низкотемпературных ТЭ, а также аккумуляторов и батарей оказался продукт, выпускаемый под торговой маркой Нафион[®]. Производство иономеров с похожей химической структурой позже было освоено и другими компаниями: Asahi Glass Company (Flemion[®]), Asahi Kasei (Aciplex[®]), FuMA-Tech (Fumion[®]), Thinkre Membrane Materials (NEPEM[®]), GP-TEM (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Ltd.). При этом сама мембрана Нафион, несмотря на свои достоинства, обладает одним большим недостатком – дороговизной.

Цель нашей работы состояла в поиске аналогов для замены Нафиона как электролита для литиевых и натриевых источников тока более экономичным полимером с униполярной проводимостью, но при этом не уступающим ему по физико-химическим и электротранспортным свойствам.

Объектами исследования являлись коммерчески доступные мембраны китайского производства, которые были переведены в литиевую и натриевую формы и пластифицированы апротонными растворителями. По данным ИК спектроскопии выбранные мембраны схожи с Нафионом. Ионная проводимость насыщенной пропиленкарбонатом мембраны литиевой формы GP-TEM105 при комнатной температуре составляет 10^{-4} – 10^{-3} См/см, для натриевой формы 10^{-5} – 10^{-4} м См/см. Эти величины близки к величинам ионной проводимости мембран Нафион, пластифицированных подобными апротонными растворителями. Физико-химические свойства изучаемых полимерных электролитов также сравнимы с пластифицированным Нафионом.

В докладе будут обобщены данные ИК-спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеивания, импедансометрии, гравиметрии, температурного синхронного термического анализа, а также, результаты возможности практического применения исследуемых полимерных электролитов в прототипах литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

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

Поглощение серы с помощью CaCO_3 при фильтрационном горении модельных составов и бурого угля, содержащих сульфиды

Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Салганская М.В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

В большинстве углей на территории России сера находится в виде сульфидов. Нейтрализация соединений серы, выделяющихся при их сжигании, является одной из важнейших задач современной энергетики. В ФИЦ ПХФ и МХ РАН предложен способ нейтрализации кислых газов путем добавки к топливу кальцийсодержащих материалов.

В данной работе проведено сопоставление экспериментальных данных по нейтрализации соединений серы, выделяющихся при горении твердых топлив, содержащих серу в виде сульфидов железа: пирита (FeS_2) и пирротина (FeS). Рассмотрены случаи фильтрационного горения модельных составов, состоящих из смеси топлива (древесного угля с добавкой частиц пирротина, или содержащего серу бурого угля) и негорючего материала. Содержание негорючего материала составляло 50%. В качестве негорючего материала использовали химически инертные материалы (корунд – Al_2O_3 , фарфор) и мрамор (CaCO_3), способный химически связывать серу.

Эксперименты показали (см. табл.), что, вводимые в шихту добавки могут существенно влиять на содержание серы в твердых продуктах сгорания. Добавка в шихту частиц CaCO_3 всегда приводит к существенному увеличению доли поглощенной серы. Введение в шихту добавок химически инертных материалов меняет температурный режим горения, и может влиять на количество поглощенной серы. Содержание в топливе золы и ее химический состав также существенно влияет на количество серы, переходящей в твердые продукты сгорания.

Параметры	Модельная смесь (FeS)		Бурый уголь (FeS_2)	
Вид негорючей добавки	Корунд	Мрамор	Фарфор	Мрамор
Доля негорючей добавки, %	50	50	50	50
Содержание серы в шихте, %	1.65	1.65	1.35	1.35
$T_{\text{г}}$, °C	977	822	925	750-770
$[\text{S}]_{\text{тв}}$, %	29	72	2.0	37

Как видно из таблицы, при фильтрационном горении бурого угля сера поглощается хуже, чем при горении модельных смесей.

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.

Фильтрационное горение твердого топлива при повышенном давлении

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

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Переработка твердых топлив в режиме фильтрационного горения является одним из перспективных методов получения энергии из альтернативных источников сырья и некондиционных топлив. Недостатками этого процесса являются низкая производительность и высокое содержание смол в образующемся аэрозоле. При повышении давления количество реагирующих молекул в единице объема реактора увеличивается, поэтому химические процессы протекают с большей интенсивностью. Повышение давления также приводит к снижению выхода смол.

Целью работы является изучение влияния повышения давления на параметры фильтрационного горения пиролизующихся твердых топлив.

Выполненные термодинамические расчеты влияния давления на стадию пиролиза древесины показали, что повышение давления смещает равновесия в сторону окисления водорода и монооксида углерода, а также в сторону образования метана. Влияние давления на пиролиз древесины наиболее заметно при относительно низких температурах (900-1100 К), при температуре 1300 К выше увеличение давления практически не оказывает влияния на состав образующихся продуктов.

Результаты экспериментов показали, что повышение давления в реакторе фильтрационного горения при газификации древесины до 3 атм. приводит к увеличению производительности установки в 1.6 раз, снижению количества образующих смол в 1.5 раза и увеличению объема образующихся газообразных продуктов. Концентрации основных горючих компонентов в газообразных продуктах (монооксида углерода и водорода) с увеличением давления значительно снижаются, увеличения содержания метана не происходило.

Полученные термодинамические расчеты закономерностей изменения концентраций газообразных продуктов находятся в хорошем качественном соответствии с полученными результатами экспериментов, говорящих о значительных изменениях содержания газообразных продуктов горения при изменении давления.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3.

Физико-химические механизмы управляющие созреванием флавивирусов

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

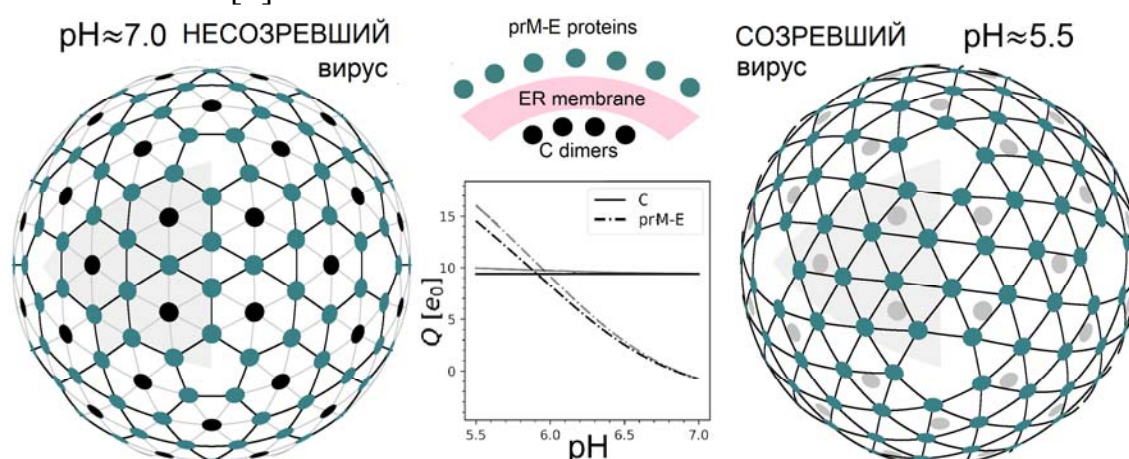
1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Школа физических наук, Китайская академия наук, Пекин

Несмотря на то, что ежегодно миллионы людей заражаются флавивирусами, не существует одобренных противовирусных препаратов для лечения вызываемых ими инфекций, а известные вакцины эффективны только против определенных серотипов. Знание физико-химических принципов, управляющих расположением структурных единиц и их взаимодействием в оболочках вирусов, очень важно для разработки противовирусных стратегий.

Здесь мы раскрываем скрытые особенности расположения белков в трехслойной белково-липидно-белковой оболочке флавивирусов и рассматриваем электростатические белок-липидные взаимодействия, приводящие к конформационным изменениям внешней вирусной оболочки в процессе созревания [1].

Используя последние данные о структуре внутренней белковой оболочки незрелого флавивируса, мы показываем, что несмотря на липидную мембрану, разделяющую белковые слои, их структурная организация согласуется с принципом плотной упаковки слоистых структур: положения белков внешней оболочки находятся между позициями белков внутренней оболочки, что делает всю структуру более однородной и, возможно, также более стабильной [1].



Мы также рассматриваем конформационные изменения флавивирусов в процессе созревания и показываем, что возникновение способной инфицировать вирусной частицы зависит от электростатических взаимодействий между белками оболочек и разделяющей их липидной мембраной.

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

1. O. V. Konevtsova, I. Y. Golushko, R. Podgornik and S. B. Rochal, *Biomater. Sci.*, 2023, 11, 225–234.

Получение углеродного адсорбента из лигнина с применением микроволнового излучения

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

В последние годы наблюдается рост публикационной активности по темам, направленных на изучение возможности переработке различных видов биосырья с применением микроволнового излучения (МВИ). Это объясняется тем, что биосырье является возобновляемым, экологически чистым альтернативным источником энергии из которого возможно получать как компоненты моторных топлив, так и углеродные материалы. Микроволновое излучение является перспективным источником энергии для проведения различных термических процессов. При микроволновом нагреве материалы поглощающие электромагнитную энергию преобразует ее в тепловую за счет поляризации молекул. МВИ характеризуется высокой динамикой нагрева реакционной зоны, селективностью нагрева, а также обеспечивает более равномерный разогрев объема реакционной зоны.

В настоящей работе представлен оригинальный подход по получению углеродного адсорбента из лигнина при воздействии микроволнового излучения с частотой 2.45 ГГц. Следует отметить, что лигнин не обладает достаточной способностью к поглощению МВИ и как следствие проведение карбонизации сырья невозможна. В работе были апробированы два подхода по интенсификации процесса карбонизации сырья. Первый подход заключается в смешении лигнина с углеродным материалом (лигнин:углеродный материал=5:1 по массе), который эффективно поглощает МВИ и позволяет разогреть реакционный объем реактора до рабочей температуры 800 °С. Второй подход заключается в модификации поверхности лигнина наноразмерными частицами Fe, обладающих высокой степенью поглощения МВИ. В ходе работы была продемонстрирована эффективность обоих подходов, позволивших получить как газовые продукты (H_2 , CO, CH_4), так и твердые углеродные материалы. В ходе исследования карбонизации лигнина в токе CO_2 была изучена зависимость $S_{уд}$, степени графитизации, морфологии поверхности получаемых углеродных материалов от времени карбонизации исходного лигнина. Было установлено, что полученные углеродные материалы на базе лигнина обладают развитой пористой структурой и могут быть использованы как углеродные адсорбенты для очистки водных сред от органических загрязнителей, таких как 2,4-Д, аденовируса V группы, а также вируса табачной мозаики. Также было показано, что полученные углеродные материалы обладают высокой поглощающей способностью к электромагнитному излучению и могут быть использованы как катализаторы в процессах с использованием МВИ.

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

Две стратегии C–C сочетания при катализе иодидными комплексами платины(II)

Краснякова Т.В..^{1,2}, Никитенко Д.В..¹, Митченко С.А..^{1,2}

1. ИНФОУ, Донецк

2. ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск

Катализ комплексами переходных металлов C–C сочетания является важным синтетическим инструментом современной химической промышленности – таким образом получают многие важные соединения в фармацевтической и сельскохозяйственной отраслях, материалы для оптики, электроники и т.д. Наибольшее распространение при конструировании новых углерод-углеродных связей получили никель- и палладий-катализируемые реакции. Вместе с тем, эти металлы зачастую стабилизируют дорогостоящими лигандами (NHC, фосфиновыми), что существенно усложняет и удорожает процесс. Комплексы Pt не нашли столь широкого применения в силу низкой скорости замещения лигандов по сравнению с палладиевыми аналогами и, как следствие, высокой устойчивости потенциальных интермедиатов реакций. Однако именно этот факт делает их чрезвычайно удобными для изучения стадийного механизма C–C сочетания.

Ранее в нашей лаборатории было реализовано нуклеофильное $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ сочетание, катализируемое простыми иодидными комплексами платины(IV). Ключевым интермедиатом реакции являлось *бис*-органильное производное Pt^{IV} , генерированное путем последовательного иодплатинирования тройной C–C связи комплексами Pt^{IV} – дивинильное производное Pt^{IV} . Восстановительное сочетание двух винильных лигандов и окисление образовавшейся Pt^{II} замыкает каталитический цикл для алкинов $CH\equiv CR$ ($R=H, CH_2OH$), трансформирующихся в 1,4-дииодо-1,3-диены (*E,E*- $RIC=CH-CH=CR$).

Для ацидокомплексов платины можно предположить иные пути получения *бис*-органильных комплексов Pt^{IV} :

- окислительное присоединение алкилиодида к иодидным комплексам Pt^{II} с образованием алкильного комплекса Pt^{IV} , иодплатинирование которым алкина приводит к алкил-винильному производному Pt^{IV} ,

- последовательная реализация стадий окислительного присоединения органических электрофилов к иодидным комплексам Pt^{II} с получением металлорганических соединений Pt^{IV} с органическими лигандами в *цис*-положении друг к другу.

В докладе будут детализированы предложенные подходы к формированию *бис*-органильных производных Pt^{IV} в реакциях $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ и $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ сочетания. Особое внимание будет уделено идентификации образующихся интермедиатов и механизмам каталитических реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2020-0021 (№ заявки 2019-0990).

In silico анализ особенностей гидратации биомолекул на примере белков BPTI и PTP1B

Кручинин С.Е.¹, Федотова М.В.¹, Кислинская Е.Е.²

1. ИХР РАН, Иваново

2. ИвГУ, Иваново

Взаимодействия вода-белок имеют решающее значение для структуры, динамики, фолдинга и функционирования белков. В то же время, изучение гидратации белков на атомарном и атомно-молекулярном уровнях является нетривиальной задачей из-за динамической природы молекул воды в биологической среде. Определение параметров гидратации и комплексообразования биомолекул с помощью экспериментальных методов во многих случаях представляет значительную проблему, как техническую, так и финансовую. Поэтому для подобных исследований активно используются различные численные методы. Одним из способов преодоления экспериментальных трудностей и детального описания гидратации биомолекул является использование методов теории классического функционала плотности, в частности, упрощенной версии теории функционала атомной плотности – трехмерной модели взаимодействующих силовых центров (three-dimensional reference interaction site model – 3D-RISM). Последняя, как было неоднократно показано, довольно точно воспроизводит 3D-молекулярную картину гидратации белка с уровнем детализации, как правило, не доступным эксперименту.

В докладе обсуждаются полученные данным методом особенности гидратации и комплексообразования двух модельных белков – BPTI (ингибитор трипсина бычьей поджелудочной железы) и PTP1B (белковая тирозинфосфатаза 1B). Для корректного определения толщины гидратного слоя белков предлагается новая методика, использование которой позволяет аккуратно оценить их гидратные числа. В случае BPTI анализируется структура гидратной оболочки белка, а также обсуждается роль внутренних молекул воды в поддержании его вторичной структуры. В случае PTP1B рассматриваются изменения в гидратной структуре белка при его переходе из свободного состояния в связанное. Кроме того, обсуждаются особенности комплексообразования PTP1B с лигандами, в том числе, роль «мостиковых молекул» воды и формируемых Н-связей в кармане активного сайта белка.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №. 22-23-00184 (<https://rscf.ru/project/22-23-00184/>)

Устойчивость вязкоупругих струй растворов полимеров

Кузин М.С., Скворцов И.Ю., Герасименко П.С., Субботин А.В., Малкин А.Я.
ИНХС РАН, Москва

Одним из возможных способов оптимизации формования волокон из растворов полимеров, позволяющим исключить стадию осаждения, является процесс формирования волокна из раствора за счет высоких деформаций растяжения струи, названный механотропным формованием. Целью работы является выявление внутренних и внешних параметров, определяющих стабильность струи раствора и условия фазового разделения для реализации непрерывного формования волокна, что особенно важно при переходе к многофиламентному процессу.

Для изучения процессов, происходящих при растяжении растворов, создана экспериментальная установка, позволяющая измерять продольные напряжения и регистрировать процесс утонения струй с разрешением до 1 мкм, с частотой до 8000 кадров в секунду.

Прежде всего, исследовано влияние параметров раствора, определяемых свойствами полимера, растворителя и их взаимодействием. Показано, что основными факторами, влияющими на прядомость, является жесткость цепи и молекулярная масса полимера, что было детально исследовано на примере растворов сополимеров ПАН, отличающихся как мономерным составом, так и молекулярной массой (85–670 кг/моль). Показано, что сродство полимера к растворителю и объем, занимаемый полимером в растворе, являются ключевыми факторами, определяющими как реологические свойства при сдвиге и одноосном растяжении, так и условия фазового разделения.

Кроме параметров раствора, существенное влияние на процесс формования оказывают внешние факторы: температура раствора, объемный расход из отверстий фильеры, влажность воздуха и условия продольной деформации, предопределяющие возможность непрерывного фазового разделения и стабильность формования.

Комплексный подход к подбору параметров позволил реализовать многофиламентный механотропный процесс получения непрерывного высокопрочного ПАН волокна заданной тонины из широкого ряда сополимеров с различной молекулярной массой без использования осадителей, с прочностью порядка 1 ГПа, модулем упругости 20 ГПа и удлинением при разрыве ~20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №20-19-00194)

Влияние природы общего органического растворителя на самоорганизацию биосовместимых амфифильных блок-сополимеров D,L-лактида и оксида этилена в водном растворе

Кузнецова Е.В.¹, Пучкова Ю.А.^{1,2}, Ястремский Е.В.³, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

3. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров в селективном для одного из блоков растворителе в мицеллярные структуры представляет интерес для исследователей вот уже несколько десятилетий. Физико-химические свойства таких структур можно регулировать в широком диапазоне, варьируя как условия их получения, так и молекулярный состав исходного блок-сополимера.

Влияние природы общего органического растворителя на самоорганизацию амфифильных блок-сополимеров исследовали для синтезированных $P(D,L)LA_{66}\text{-}b\text{-}PEO_{113}$ и $P(D,L)LA_{182}\text{-}b\text{-}PEO_{113}$ сополимеров с различной длиной $P(D,L)LA$ блока (n). Водные дисперсии $P(D,L)LA_n\text{-}b\text{-}PEO_{113}$ мицелл получали диализом, используя в качестве неселективного растворителя тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, N,N -диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АЦН). По данным динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии тип общего растворителя практически не оказывает влияния на размер и форму индивидуальных мицелл на основе $P(D,L)LA_{66}\text{-}b\text{-}PEO_{113}$ сополимера с коротким $P(D,L)LA$ блоком. В результате же самоорганизации $P(D,L)LA_{182}\text{-}b\text{-}PEO_{113}$ сополимера с длинным $P(D,L)LA$ блоком формируются сферические индивидуальные мицеллы, диаметр (D) которых возрастает от 30 до 49 нм в ряду $ТГФ \approx \text{ацетон} < \text{ДМФА} < \text{АЦН}$. Обнаружено, что в исследуемых дисперсиях на основе $P(D,L)LA_{182}\text{-}b\text{-}PEO_{113}$, полученных из ДМФА, сферические индивидуальные мицеллы сосуществуют с гантелеподобными мицеллярными агрегатами, а также структурами типа «ожерелье», длина которых достигает нескольких сотен нанометров. Однако наибольшее разнообразие морфологий наблюдается при использовании АЦН, а именно сферические индивидуальные мицеллы, короткие цилиндрические частицы, гантелеподобные структуры, а также крупные сферические агрегаты с $D \approx 100 - 150$ нм. Для объяснения полученной зависимости в работе оценили величины параметра Флори-Хаггинса и поверхностного натяжения между гидрофобным $P(D,L)LA$ блоком и тем или иным растворителем.

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

Полевой и химический контроль магнитной релаксации одноионного магнетика Er^{3+} , помещенного в ферромагнитную матрицу

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

Развитие молекулярного магнетизма движется в сторону использования магнитных молекул в молекулярной спинтронике, квантовых технологиях и металлоорганических каркасах. В молекулярной спинтронике целью является разработка устройств следующего поколения на основе молекулярных материалов или одной молекулы. В области квантовых технологий усилия исследователей сосредоточены на разработке молекулярных спиновых кубитов с большим временем квантовой когерентности и на реализации квантовых операций. Наиболее перспективными материалами на данный момент в этих областях являются одноионные магниты (SIM). Быстро релаксирующие металлоорганические комплексы не удовлетворяют условиям квантовой декогеренции, необходимым для квантовых расчетов. Приложение магнитного поля частично блокирует спиновую релаксацию таких ионов и сдвигает частоту релаксации в нужный диапазон (1–1000 Гц). В нашей работе мы предлагаем подавлять электронный спиновый шум в комплексах $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})]_4\text{HCl}_3\text{H}_2\text{O}$ за счет включения их в ферромагнитные среды. Мы использовали ферромагнитные микрочастицы PrDyFeCoB с заданной сохраняющейся намагниченностью для управления скоростью спиновой релаксации в комплексах Er^{3+} , покрывающих микрочастицы.

В данной работе исследованы частотные зависимости магнитной восприимчивости индивидуальных микрочастиц, индивидуального порошка СИМ, а также их композита. Проведен сравнительный анализ полученных времен релаксации для чистого комплекса и в присутствии микрочастиц. В составе композита комплекс Er^{3+} демонстрирует медленную магнитную релаксацию в отсутствие внешнего поля, хотя чистый комплекс не проявляет медленной релаксации в отсутствие поля. Поле рассеяния микрочастиц PrDyFeCoB оказалось достаточным для наблюдения медленной спиновой релаксации в комплексе СИМ.

Хотя комплексы с быстрой релаксацией изначально неудобны для квантовых операций, введение комплексов в ферромагнитную матрицу приводит к увеличению времени релаксации, что делает их доступными для обнаружения даже в нулевом внешнем поле. В настоящей работе показано, что магнитной релаксацией комплекса Er^{3+} можно управлять с помощью предварительно приложенного внешнего магнитного поля.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8.

Синтез и исследование высокомолекулярных поверхностно –активных веществ на основе акриловой кислоты с производными малеиновой кислоты

Курбанбаева А.Э.¹, Холмунинова Д.А.²

1. Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, г. Ташкент

2. Джизакский политехнический институт, г. Джизак

Развитие химии и технологии поверхностно-активных дифильных полимеров в последние десятилетия идет нарастающими темпами. Это связано с чрезвычайно широким спектром их практического применения и важными особенностями, отличающими высокомолекулярные от низкомолекулярных поверхностно активных веществ (ПАВ): значительно большим сродством к межфазным границам; высокой эффективностью за счёт стерического фактора, обусловленной возможностью адсорбироваться на межфазной поверхности при наличии в своём строении объемных гидрофильных фрагментов, что невозможно в случае низкомолекулярных ПАВ. Молекулы высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ) имеют развитые углеводородные радикалы и сильно гидрофильные полярные группы. Гидрофильные и липофильные свойства этих ВМПАВ сбалансированы. Наряду с высокой поверхностно-активностью ПАВ этой группы обладают специфическим свойством образовывать в адсорбционном слое водного раствора коллоидные агрегаты-мицеллы, а в некоторых случаях и мицеллоподобные сетчатые структуры.

В связи с этим в работе были решены следующие задачи:

1. Исследованы возможности радикальной полимеризации для регулируемого синтеза дифильных высокомолекулярных полимеров;

2. Синтезированы (со)полимеры акриловой (АК) и калиевой соли гептилового эфира 1,4-дималеатдиоксиэтана (КСГМ) и изучено влияние на их поверхностную активность в водных растворах мономерного состава (гидрофильно-гидрофобного баланса), степени ионизации карбоксильных групп, природы противоиона.

3. Установлена связь между строением полимерной цепи и адсорбцией на границе раздела фаз водный раствор/воздух сополимеров АК и КСГМ, синтезированных методом радикальной полимеризации.

Гибридные графит/наноалмазные углеродные наночастицы и их применение в качестве модельных наполнителей для полимерных композиционных материалов

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

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

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

В данном сообщении будут представлены результаты комплексного исследования структуры и свойств наноалмазной шихты – перспективного высокодисперсного углеродного материала, частицы которого обладают гибридным строением, и содержат одновременно графитовую и алмазную фазу. В настоящей работе структура частиц наноалмазной шихты с объемным соотношением фаз «графит/алмаз» 0.55/0.45, 0.30/0.70 и 0.14/0.86 была исследована методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Эти данные были дополнены комплексным анализом седиментационной устойчивости дисперсий наноалмазной шихты в ряде растворителей, выполненным по данным электрофоретического динамического светорассеяния и лазерной дифракции.

Представленные результаты позволили сделать ряд выводов о структурном подобии «первичных» частиц наноалмазной шихты и их агрегатов/агломератов вне зависимости от фазового состава. На основании этих выводов было предположено, что процессы направленной сегрегации частиц наноалмазной шихты с различным фазовым составом в неполярных полимерных матрицах будут обладать подобием при идентичных условиях переработки. В этом случае возникновение эффектов, обусловленных такой сегрегацией (например, изменение электрофизических или трибологических характеристик полимеров), являлось бы не следствием морфологического различия частиц наполнителя, а прямо коррелировало бы с соотношением фаз «графит/алмаз».

В рамках настоящей работы были получены композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена, и алмазной шихты с различным содержанием фаз «графит/алмаз». В сообщении будут представлены результаты механических, электрофизических и трибологических испытаний этих композитов, подтверждающие указанное выше предположение.

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

Особенности твердофазной переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена в присутствии наночастиц различного типа

*Лебедев О.В., Тикунова Е.П., Голубев Е.К., Куркин Т.С., Шевченко В.Г.,
Озерин А.Н.*

ИСПМ РАН, Москва

В данной работе были исследованы различные особенности твердофазной переработки наосцентного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), смешанного с наночастицами (НЧ) из следующего ряда: графит, графен, технический углерод, одностенные, двухстенные и многостенные нанотрубки с различным аспектным соотношением, наноалмазная шихта, диоксид титана и др. Показано, что вследствие того, что твердофазная переработка подразумевает проведение всех стадий получения композитных материалов при температурах, не превышающих температуру плавления СВМПЭ, удастся формировать предельно сегрегированную структуру из наноразмерного наполнителя в объеме полимерного композита. Было исследовано влияние различных параметров переработки на характеристики получаемых композитных материалов. В частности, было изучено влияние следующих параметров: время предварительного ультразвукового воздействия на НЧ, время ультразвукового воздействия на смесь СВМПЭ/НЧ, время формования, температура и давление, степень деформации в условиях однородного сдвига и др. Замечено, что при выборе оптимальных значений таких параметров можно получить образцы композитов с высокой степенью равномерности распределения по поверхности частиц порошка СВМПЭ. Это обеспечивает высокий уровень проводимости при очень низких значениях содержания электропроводящих НЧ. Сегрегированная структура сохраняется при упрочнении композитов с помощью деформации в условиях однородного сдвига. При этом показано, что наполнения наночастицами любого типа не влияет на степень упрочнения СВМПЭ в ходе его деформации. В то время как проводимость для большинства композитов, модифицированных различными типами НЧ, монотонно уменьшается с увеличением степени деформации, проводимость композитов, наполненных исключительно длинными двустенными углеродными нанотрубками, сохраняется. Показано, что упрочненные ориентированные композиты также характеризуются высокими свойствами экранирования ЭМИ, а также интересными температурными зависимостями электропроводности.

Данное исследование финансировалось РНФ в соответствии с исследовательским проектом № 22-13-00359.

Пьезорезистивные свойства графеновых нанолент в приближении малых пластических деформаций

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

Одна из ветвей нового научного направления стрейнтроники направлена на изучение деформационных эффектов в низкоразмерных структурах, например, семейства графена, что создаёт необходимые условия для развития гибкой электроники [1]. Графен относят к изотропным линейным упругим материалам при малых деформациях, подчиняющимся закону Гука. При больших деформациях наблюдаются отклонения от линейности, начинает проявляться свойство текучести, которое моделируется добавкой квадратичного по деформации слагаемого к линейному закону Гука [1]. Зависимость напряжения σ от деформации δ описывается двумя параметрами – линейным модулем упругости второго порядка E и нелинейным модулем упругости третьего порядка D (<0):

$$\sigma = E\delta + D\delta^2. \quad (1)$$

Рассчитанная прочность $\sigma_{\max}$ и соответствующая деформация $\delta_{\max}$ выражается через параметры модели:

$$\sigma_{\max} = -\frac{E^2}{4D}, \quad \delta_{\max} = -\frac{E}{2D}.$$

В работе представлены результаты исследования эластопроводящих свойств графеновых нанолент (GNRs) с учётом малых пластических деформаций. Моделирование электронного строения графеновых нанолент с пластическими деформациями основано на геометрическом преобразовании элементарной ячейки GNR и соответственно зоны Бриллюэна в рамках метода сильной связи, подробно описанном в работе [2]. Деформация продольного растяжения (сжатия) рассматривается состоящей из обратимой, или упругой δ , и остаточной, или пластической δ_{pl} , частей.

Сравнение результатов расчёта продольной компоненты тензора эластопроводимости M в режиме малых пластических деформаций показало появление различий по сравнению со случаем только упругих деформаций [2]. Наличие пластических деформаций приводит к качественному различию эластопроводимости графеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20048 (<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счет средств бюджета Волгоградской области.

[1] Антонова, И.В. // УФН. 2022. Том 192. № 6. С. 609-641.

[2]. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkova I.A. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.

Влияние точечных дефектов замещения на эластопроводимость германеновых нанолент

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

Предсказанный в 2009 г. и успешно синтезированный в 2014 г., двумерный аналог графена – германен – является одним из самых перспективных наноматериалов «постграфеновой эры» [1]. Ширина запрещенной зоны германена составляет в соответствии с теоретическими исследованиями величину $E_g \sim 24$ мэВ. Исследования показывают, что запрещенная щель германена и его электронные свойства чувствительны к внешним полям, механическим деформациям и химической адсорбции.

В работе представлены результаты теоретического исследования пьезорезистивных свойств германеновых нанолент (GeNR), содержащих изоморфные (атомы Si и Sn), донорные (атомы P, As, Sb) и акцепторные (атомы Al, Ga, In) точечные дефекты замещения. Моделирование электронного строения деформированных нанолент основано на геометрическом преобразовании элементарной ячейки GeNR и соответственно зоны Бриллюэна, подробно описанном в работе [2]. Расчёт продольной компоненты тензора удельной проводимости осуществлён в рамках теории Кубо-Гринвуда в рамках метода сильной связи с использованием метода функций Грина. Влияние точечных дефектов учитывалось в рамках однопримесной модели Андерсона.

Изучено поведение продольной компоненты тензора эластопроводимости $M(\delta)$ GeNRs как функции относительной деформации растяжения (сжатия), а также концентрации точечных дефектов.

Сравнение результатов расчёта функции $M(\delta)$ показало аналогичное поведение зависимости для одного типа дефектов при малых концентрациях. Кроме того, увеличение концентрации примесей ведёт к росту компоненты M для нанолент n -типа по сравнению с p -типа.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20048 (<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счет средств бюджета Волгоградской области.

- [1] Acun A., Zhang L., Bampoulis P., Farmanbar M., van Houselt A., Rudenko A.N., Lingenfelder M., Brocks G., Poelsema B., Katsnelson M.I., Zandvliet H.J.W. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27. P. 443002.
[2] Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.

Спектр фотодиссоциации молекул с учетом параметрического уширения вибронных уровней

Лебедев-Степанов П.В.^{1,2}, Степко А.С.¹

1. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

2. НИЯУ МИФИ, Москва

В предыдущем докладе [1], опирающемся на работы [2,3], было показано, что с позиций Копенгагенской интерпретации квантовой механики Франк – Кондоновский переход в молекуле сопровождается коллапсом волновой функции. В эксперименте это проявляется в наличии параметрического уширения спектральных линий вибронных переходов. Такой тип уширения формирует эффективную ширину вибронных уровней, включая уровень основного состояния, делая ее, как правило, на много порядков больше, чем радиационная ширина. Вышеуказанный доклад в расширенном виде был недавно опубликован как обзорная статья [4].

Представляет интерес определить вклад параметрического уширения в электронно-колебательные переходы, отвечающие за фотодиссоциацию молекул, а также те поправки, которые, в связи с этим, следует внести в процедуру расчета спектра фотодиссоциации. В предлагаемом докладе данная проблема обсуждается на примере молекулы хлора (рассмотрен основной континуум в ближней УФ-области с максимумом поглощения на частоте около $30\,000\text{ см}^{-1}$, при разных температурах). Сделано сравнение с экспериментом. Показано, что учет параметрического уширения спектра фотодиссоциации может производиться тем же путем, что и соответствующее уширение спектральной линии перехода между вибронными уровнями дискретного спектра.

Расчеты спектра фотодиссоциации, учитывающие вклад параметрического уширения, произведены с использованием программных пакетов FireFly и Gamess-US методом TDDFT в базисах Camb3Lyp и PBE0.

1. Лебедев-Степанов П.В. / Современная химическая физика. XXXIV Симпозиум. 16-25 сент., Туапсе. Сборник тезисов. — 2022 — С. 104.

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

3. 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.

4. Lebedev-Stepanov P. Encyclopedia (MDPI) 2023, V. 3, P. 430.

Моделирование состояния примесных ионов d- и f- элементов в кристаллах CaNb_2O_6 , YPO_4 и CePO_4 при помощи кластерных моделей.

Ломачук Ю.В., Мальцев Д.А., Мосягин Н.С., Шахова В.М., Титов А.В.
НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ, Гатчина

Исследование состояния актинидов в ниобатах и ортофосфатах представляет большой интерес в связи с возможностью применения таких материалов в качестве иммобилизационных матриц для захоронения радиоактивных отходов. В связи с этим необходимы как экспериментальные исследования, так и теоретическое моделирование, причём первые связаны с рядом сложностей, особенно для более редких минорных актинидов.

Приведены результаты расчетов состояния примесных актинидов в ниобате кальция (CaNb_2O_6) с использованием кластерных моделей, построенных указанным методом. Проведено сравнение состояния урана с плутонием и тремя минорными актинидами, которое показало сходство геометрии ближайшего окружения примесного атома в их ряду. Также приведены аналогичные результаты для примесных актинидов в ксенотиме (YPO_4) и монаците (CePO_4).

Природный ортофосфат иттрия (минерал ксенотим, YPO_4) является материалом с высокой химической и радиационной стойкостью и рассматривается в числе других ортофосфатов как природный аналог матриц для иммобилизации актинидов. Также представляют интерес оптические спектры ксенотима с примесными ионами d- и f- элементов. Для квантово-механического исследования состояний этих примесей в кристаллах необходимо построение кластерных моделей, так как периодические модели не могут обеспечить требуемой точности.

В работах [1-5] разработан комбинированный метод построения таких моделей с использованием «подстраиваемых под соединение» псевдопотенциалов и дополнительных точечных зарядов за пределами основной области кластера. В настоящей работе приведены результаты расчетов электронной структуры «минимального кластера» ксенотима с примесным ионом Ce^{3+} методами с явным учетом электронной корреляции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20–13–00225-П.

- [1] A. V. Titov and N. S. Mosyagin, *Int. J. QuantumChem.* 71, 359 (1999).
- [2] N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov, *Int. J. QuantumChem.* 116, 301 (2016).
- [3] D. A. Maltsev, Y. V. Lomachuk, V. M. Shakhova, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov, *Phys. Rev. B* 103, 205105 (2021).
- [4] Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, R. V. Bogdanov, and A. V. Titov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 17922 (2020).
- [5] V. M. Shakhova, D. A. Maltsev, Yu. V. Lomachuk, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, A. V. Titov., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 19333 (2022).

Натрий-ионные аккумуляторы с полимерным электролитом на основе Нафион- Na^+ , пластифицированного смесью этиленкарбонат-сульфолан

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

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МФТИ (НИУ), Долгопрудный

Одной из основных проблем современной энергетики является разработка пост-литиевых источников питания, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА) с улучшенными электрохимическими характеристиками и повышенным уровнем безопасности. По этой причине необходимы поиск и исследование электродных материалов, а также электролита. Полимерные электролиты предпочтительнее, так как они обеспечивают широкий диапазон рабочих температур и повышенную стабильность. Таким образом, целью настоящей работы был поиск оптимального электролита среди мембран Нафион- Na^+ , пластифицированных смесями этиленкарбоната (ЭК) и сульфолана (СЛ), и подходящих электродных материалов для создания эффективного полимерного НИА.

Мембраны Нафион-115 в натриевой форме пластифицировали смесями ЭК:СЛ (содержание ЭК варьировалось от 0 до 100 масс. % с шагом 10 масс. %) при 40, 60 и 80 °С. Их электрохимические, транспортные и структурные свойства были исследованы методами импедансной спектроскопии, синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и SAXS.

Ячейки были собраны с оптимальным электролитом (содержание ЭК:СЛ 50:50 масс. %), катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Si}$ анодом из металлического Na. Катодный материал является известным соединением со структурой NASICON с теоретической удельной емкостью 118 мАч/г, которое может выступать и в качестве катода, и в качестве анода благодаря наличию двух плато при 3.4 и 1.6 В. Структура была охарактеризована с помощью РФА, был определен размер частиц материала и оптимальное количество проводящей добавки для изготовления электродов. Электрохимические свойства образцов исследовались по циклическим вольтамперограммам (ЦВА) и заряд-разрядным кривым.

Для сравнения были собраны ячейки с жидким электролитом 1М NaClO_4 в смеси ЭК:СЛ (50:50 масс. %) и аналогичными электродами. Образцы обладали довольно большой необратимой емкостью, из-за чего емкость систем оказалась в несколько раз меньше теоретической.

Работа выполнена по теме Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 и 122112100037-4)

Фуллеренолы как потенциальные радиопротекторы

Лютова Ж.Б.^{1,2}, Титова А.В.^{1,2}, Маркова М.А.¹, Борисенкова А.А.^{1,2}

1. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

2. НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина

Косвенное воздействие ионизирующего излучения (ИИ) на организм человека связано с повышенным образованием активных форм кислорода (АФК) в клетках, в основном в результате радиолиза воды. Избыточные АФК могут реагировать с биомолекулами, приводя к дисфункциям и гибели клеток, а также снижая активность антиоксидантных ферментов. Следовательно, важен поиск новых эффективных радиопротекторов, направленных на защиту здоровых клеток от ИИ-индуцированного повреждения. Водорастворимые гидроксипроизводные фуллеренов – фуллеренолы – проявляют антирадикальные и антиоксидантные свойства [1], поэтому их можно рассматривать в качестве потенциальных радиопротекторов [2,3].

Антиоксидантные и антирадикальные свойства фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24\pm2}$ со средней степенью гидроксильности и высокогидроксильных фуллеренолов $C_{60}(OH)_{36\pm2}$ оценивались спектрофотометрическим методом в модельных системах по их возможности взаимодействия с супероксид анион-радикалами $O_2^{\cdot-}$, генерируемыми в ходе реакции восстановления адреналина в щелочной среде, с гидроксильными радикалами $OH^{\cdot}$, генерируемыми в ходе реакции Фентона, а также восстановления стабильных свободных радикалов α , α -дифенил- β -пикрилгидразил (DPPH). Водные растворы в присутствии фуллеренолов в диапазоне концентраций от 2,5 до 200 $\mu\text{g/ml}$ облучали на линейном ускорителе электронами с энергией 5 МэВ (MeveX Corporation, Канада) и электронами с максимальной энергией 2,3 МэВ от ^{90}Sr - ^{90}Y источника. В качестве контроля использовали облученные водные растворы без фуллеренолов и с фуллеренолами при отсутствии облучения. Диапазон поглощенных доз составлял от 0,5 до 25 кГр. Измерения проводили в течение 1 часа после облучения.

Показано, что фуллеренолы $C_{60}(OH)_{24\pm2}$ и $C_{60}(OH)_{36\pm2}$ обладают антирадикальной активностью в отношении супероксид анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, гидроксильных радикалов $OH^{\cdot}$ и стабильных свободных радикалов DPPH в исследованном диапазоне концентраций и поглощенных доз.

1. Bolshakova, Olga I., et al. "Fullerenols Prevent Neuron Death and Reduce Oxidative Stress in Drosophila Huntington's Disease Model." *Cells* 12.1 (2022): 170.

2. Krokosz, Anita, et al. "The effect of fulleranol $C_{60}(OH)_{\sim 30}$ on the alcohol dehydrogenase activity irradiated with X-rays." *Radiation Physics and Chemistry* 97 (2014): 102-106.

3. Grebowski, Jacek, et al. "Fullerenol $C_{60}(OH)_{36}$ Protects the Antioxidant Enzymes in Human Erythrocytes against Oxidative Damage Induced by High-Energy Electrons." *International Journal of Molecular Sciences* 23.18 (2022): 10939.

Изучение механизма активации H_2O_2 на Zr центрах на примере полиоксометаллата структуры Кеггина.

Мариковская С.М.^{1,2}, Максимчук Н.В.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Пероксид водорода – доступный, экологически безопасный окислитель, однако, требующий каталитической активации. Соединения переходных металлов известны как катализаторы селективного окисления, среди них Zr-содержащие являются одними из наименее изученных в окислительном катализе. Анионные металл-кислородные кластеры – полиоксометаллаты (ПОМ), замещенные переходными металлами, привлекают внимание в качестве неорганических катализаторов селективного окисления.

Целью работы является установление механизмов активации H_2O_2 и окислительных превращений, протекающих на циркониевых каталитических центрах, с использованием Zr-содержащих полиоксометаллатов в качестве молекулярных моделей и выявлению потенциала Zr-содержащих катализаторов для реакций селективного жидкофазного окисления различных классов органических соединений.

Установлено, что Zr-замещенный фосфорвольфрамат структуры Кеггина $(\text{Bu}_4\text{N})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$, (Zr-ПОМ) проявляет высокую каталитическую активность и селективность в реакциях окисления органических соединений различного строения водным H_2O_2 . Преимущественное образование соответствующих эпоксида и диола в окислении циклогексена указывает на гетеролитический механизм окисления алкенов водным H_2O_2 в присутствии Zr-ПОМ. Выявлена ключевая роль степени протонирования Zr-ПОМ на активность и селективность в окислении алкенов. Показано, что основные добавки к реакционной смеси, которые приводят к преимущественному образованию монопротонированной формы Zr-ПОМ, улучшают максимально достигаемую конверсию циклогексена и эффективность использования H_2O_2 (с 39 и 47% до 46 и 59%, соответственно). В то время как кислотные добавки (увеличение степени протонирования Zr-ПОМ), напротив, ухудшают каталитические свойства ПОМ (до 21% и 38%, соответственно). ИК спектроскопия *in situ* показала, что кислотные добавки увеличивают скорость полимеризации димерного ПОМ, а основные замедляют. Исследование закономерностей взаимодействия Zr-ПОМ с водным H_2O_2 с применением комплекса спектроскопических методов (^{31}P ЯМР, ИК, ЭСИ-МС) указывает на возможное образование нескольких Zr-пероксокомплексов, различающихся строением и активностью, в зависимости от мольного отношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ПОМ}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект. 22-23-00410)

Эмульсии Пикеринга стабилизированные полисахаридными нанокристаллами, неорганическими наночастицами и их гетероагрегатами: перспективы использования в биомедицине

Мартаков И.С., Михайлов В.И., Торлопов М.А., Легкий Ф.В., Васенева И.Н., Ситников П.А.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В работе получен целый ряд микроэмульсий типа масло-в-воде, стабилизированных частицами различной природы. Эмульсии отличаются высокой физической стабильностью и устойчивостью к расслоению в течение длительного времени. Показано, что коллоидно-химические свойства наночастиц-стабилизаторов играют важную роль в стабилизации эмульсий и значительно влияют на их характеристики. Например, управление зарядом поверхности частиц позволяет регулировать размер капель эмульсий, заряд их поверхности и вязкость систем. Стабилизация эмульсий гетероагрегатами частиц позволяет придать новые свойства эмульсиям, например, магнитные и сорбционные [1].

Исследование токсичности, проведенное на лабораторных мышах, показало биосовместимость полученных исходных наночастиц и эмульсий, стабилизированных ими. Симуляция пищеварения *in vitro* показала высокую эффективность доставки жирорастворимых соединений, инкапсулированных в каплях эмульсий, до стадии тонкого кишечника, где происходит всасывание таких веществ у млекопитающих. Эти данные позволили провести дальнейшие исследования по доставке биологически-активных веществ *in vivo*. Например, показана высокая эффективность доставки витамина D3 на лабораторных крысах, а также положительные эффекты на различные биохимические показатели [2]. На модели лабораторных мышей с индуцированной нейродегенерацией продемонстрирована возможность предотвращения нарушения когнитивных способностей посредством доставки донепезила (лекарственное средство, применяемое в терапии болезни Альцгеймера), включенного в эмульсию. Водорастворимый гидрохлорид донепезила показал низкую эффективность. Таким образом, путем настройки поверхностных свойств наночастиц показаны широкие возможности регулирования свойств эмульсий Пикеринга, а также перспективность таких систем в биомедицинских приложениях.

1. Mikhaylov V. I., et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 622. P. 126634.
2. Паршукова О. И. и др. Ульяновский медико-биологический журнал. 2023. №. 1. С. 155-164.

Исследование поддержано Российским научным фондом (проект № 19-73-10091) (<https://rscf.ru/project/19-73-10091/>).

Особенности фокусировки ударных волн в воздухе и смесях водород - воздух

*Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹, Андержанов Э.К.¹, Максимова О.Г.¹,
Агафонов Г.Л.¹, Михалкин В.Н.^{1,2}, Тереза А.М.¹, Черепанова Т.Т.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. АГПС МЧС РФ, Москва

Выполнен анализ результатов экспериментов, полученных на цилиндрической 54-мм ударной трубе, оборудованной в торце фокусирующим элементом в виде усеченного конуса с углом 66° . В малом основании конуса монтировался пьезоэлектрический датчик давления Kistler 603B. Рабочая поверхность датчика, диаметром 5.6 мм являлась одновременно площадкой, подвергаемой взрывной нагрузке при фокусировке ударной волны. Установлено, что на малое основание конуса воздействует кратковременный выброс давления с максимальной амплитудой, многократно превышающей давление отражения ударной волны на плоской стенке. Показано, что хорошее согласие эксперимента с результатами трехмерного численного моделирования, выполненного с помощью пакета GasDynamicsTool, достигается с учетом усреднения взрывной нагрузки по поверхности чувствительного элемента датчика давления.

Сжатие газа импульсом давления, действующим на основание конуса, приводит к значительному росту температуры. Хорошее согласие экспериментального профиля давления в воздухе с результатами численного моделирования позволяет использовать расчетные данные для определения профиля температуры в условиях фокусировки ударных волн в широком диапазоне интенсивности падающей ударной волны. Рассчитанные профили давления и температуры использовались для смесей водород – воздух в качестве начальных условий для расчета задержки воспламенения по детальному кинетическому механизму окисления водорода. Результаты расчетов сопоставлялись с экспериментальными данными по инициированию различных взрывных режимов в смесях водород – воздух при фокусировке ударных волн.

Чувствительность энергоемких материалов к удару: оценка величины энергии, передающейся образцу

Мееров Д.Б., Моногаров К.А., Муравьев Н.В., Пивкина А.Н.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Параметры чувствительности к внешним механическим воздействиям являются важнейшими характеристиками энергоемких материалов. Несмотря на развитие расчетных методов, прогнозирование чувствительности веществ к механическим воздействиям по-прежнему остается практически невыполнимой задачей. В связи с этим, экспериментальное определение этих характеристик имеет ключевое значение для повышения уровня безопасности получения, хранения, транспортировки и использования взрывчатых веществ.

Известно, что чувствительность к удару не является исключительно внутренним свойством соединения, а зависит от множества факторов, определяемых химическими и физическими свойствами образца, а также типом прибора и условиями измерения. Поэтому сравнение данных по чувствительности, полученных на различных приборах и по разным методикам, затруднено. Более того, даже при использовании однотипных приборов, но разными лабораториями, расхождения могут быть существенными. Основываясь на исследованиях, выполненных почти 90 лет назад, в работе предложена относительно простая, но универсальная методика с использованием копра типа ВАМ, модифицированного для измерения скорости падения и отскока груза непосредственно до и после соударения. Комбинируя результаты опытов без образцов и опытов с образцами энергетического материала получены абсолютные значения величины энергии, передаваемой образцу и поглощаемой им при энергии удара, соответствующей порогу инициирования. Получаемый во время испытаний энергетический баланс показывает важность своевременного технического обслуживания прибора, так как величина энергии, поглощаемая испытательным прибором, имеющим даже незначительные механические поломки, может сильно возрасти по сравнению с исправным состоянием. Предлагаемая методика позволяет оценить разницу между полной энергией груза, принимаемой в качестве характеристики чувствительности к удару, и реальными значениями энергии, переданной образцу и поглощенной им. Сделан вывод о том, что полученные значения энергии являются более релевантными характеристиками материалов, чем величина полной энергии груза, соответствующая 50%-ной вероятности инициирования реакции в образце.

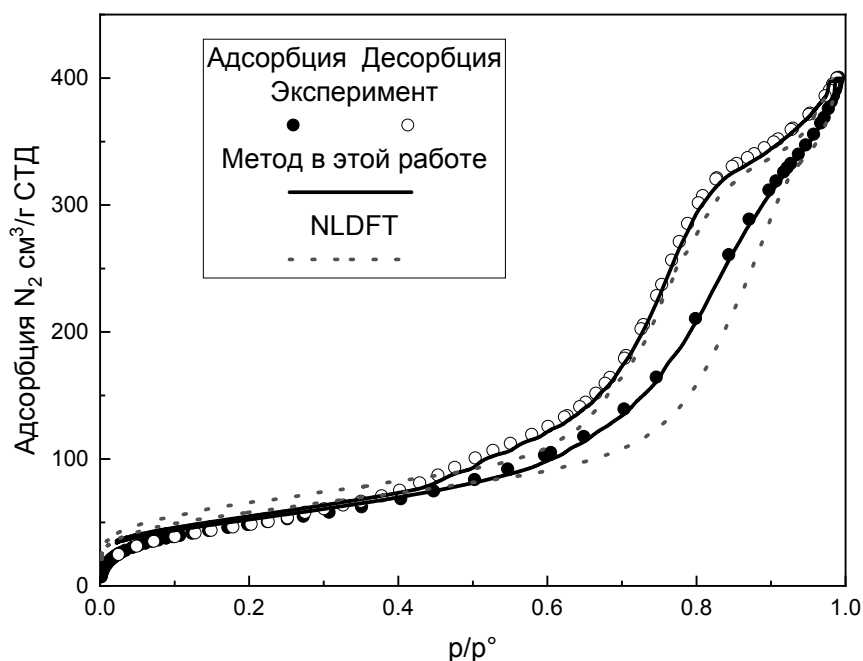
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-20217-П).

О необходимости уточнения методов расчёта распределений мезопор по размерам с учётом химии поверхности

Мельгунов М.С., Аюпов А.Б.

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

Традиционно считается, что метод азотной порометрии малочувствителен к химической природе поверхности, что даёт обоснование его общепринятой универсальности. Вместе с тем, развитие этого метода с использованием современных термодинамических и молекулярно-статистических подходов всё же показывает необходимость проведения соответствующих уточнений. В программном обеспечении современных приборов отдельно реализована возможность расчёта распределений мезопор по размерам (РМР) для оксидных (силикатных) и углеродных структур, дающих заметно разные результаты в применении к одному и тому же материалу. Получаемые РМР позволяют обратным расчётом изотерм адсорбции оценить качество использования соответствующего метода расчёта. На Рисунке показано сравнение экспериментальной изотермы адсорбции N_2 на мезопористом Al_2O_3 с результатами обратного расчёта при использовании доступного метода, построенного на «силикатных» ядрах NLDFТ, и его уточнения, основанного на использовании ядер, рассчитанных на исходных данных для Al_2O_3 .



Метод на основе «силикатных» ядер не достаточно корректно описывает экспериментальные данные, но описание можно существенно улучшить, проведя учёт химии поверхности. В докладе обсуждаются причины наблюдаемых расхождений и возможные пути коррекции доступных методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А21-121011390054-1, для ИК СО РАН).

Варьирование селективности низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша путем рециркуляции хвостовых газов

Митченко С.А.^{1,2}, Яковенко Р.Е.², Соромотин В.Н.², Краснякова Т.В.^{1,2}

1. ИНФОУ, Донецк

2. ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск

Открытый столетие назад синтез Фишера-Тропша (СФТ) в настоящее время стал одной из наиболее успешных платформ в C_1 -химии для конверсии синтез-газа (смеси H_2 и CO) в синтетическую нефть, состоящую в основном из n -парафинов и небольшого количества α -олефинов. Этот процесс изначально привлекал интерес в областях, связанных с энергетикой и транспортом: основными целевыми продуктами традиционного СФТ являются жидкие углеводороды, служащие чистыми моторными топливами. Некоторые крупномасштабные применения СФТ с использованием катализаторов на основе Co или Fe уже реализованы промышленно.

Одной из самых важных проблем СФТ является повышение селективности процесса по продуктам с высокой добавленной стоимостью, например, олефинам C_{5+} или тяжелым воскам C_{19+} . Линейные длинноцепочечные α -олефины широко используются в качестве ключевых строительных блоков для получения полимеров, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, синтетических смазочных материалов и буровых растворов, растворителей, лекарственных средств, косметики и т.п. Они производятся из нефти или природного газа либо путем парового крекинга, либо олигомеризацией этилена. Из-за растущих экологических проблем прямая конверсия синтез-газа в олефины с помощью СФТ в последние годы привлекает все большее внимание как академических кругов, так и технологов.

Известны два способа изменения селективности каталитического процесса: путем выбора соответствующих технологических условий, либо путем адаптации рецептуры катализатора. Высокую селективность по олефинам в СФТ на Co катализаторах обычно связывают с карбидом кобальта. Поэтому основные усилия направлены на модификацию катализатора для повышения его селективности к олефинам путем добавления промоторов, способствующих образованию фазы карбида кобальта.

Мы показали возможность изменения селективности СФТ по олефинам на обычном кобальтовом катализаторе $Co-Al_2O_3/SiO_2$ путем простого изменения условий процесса – применения режима рециркуляции отходящих газов в работе стандартного трубчатого реактора с неподвижным слоем. Предложены объяснения наблюдаемых эффектов, а также пути их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания FENN-2020-0021 (№ заявки 2019-0990).

Экспериментальное исследование горения ацетона в резервуаре

Михалкин В.Н.^{1,2}, Михалкин П.В.¹

1. АГПС МЧС РФ, Москва

2. ФИЦ ХФ РАН, Москва

Исследование горение жидкостей в резервуаре 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 и положения уровня жидкости в нем может существенно изменяться режим горения, форма и высота пламени. В качестве исследуемой жидкости использовался ацетона.

Целью исследования является изучение горения ацетона в цилиндрическом резервуаре, изменения формы пламени и скорости выгорания при изменении положения уровня ацетона в процессе горения.

Для реализации поставленной задачи использовали видео регистрацию пламени ацетона, налитого в цилиндрический стеклянный сосуд. 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 сек и размером кадра 1280x720 пикселей.

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

Получена зависимость уровня ацетона в резервуаре, при котором горение прекращается. В исследуемом интервале диаметров резервуаров критическое расстояние от верха резервуара до уровня ацетона выражается зависимостью $h=1,192d+4,88$ мм. Измерены минимальные скорости выгорания ацетона в резервуаре, при которых горение прекращается.

Показано, что затухание горения при понижении уровня ацетона в резервуаре осуществляется разными путями в зависимости от диаметра резервуара. При малых диаметрах с понижением уровня жидкости в пламени уменьшается количество горючего и горение прекращается на бедном пределе распространения пламени, при больших диаметрах происходит распад поджигающего кольца при проскоках пламени внутрь резервуара.

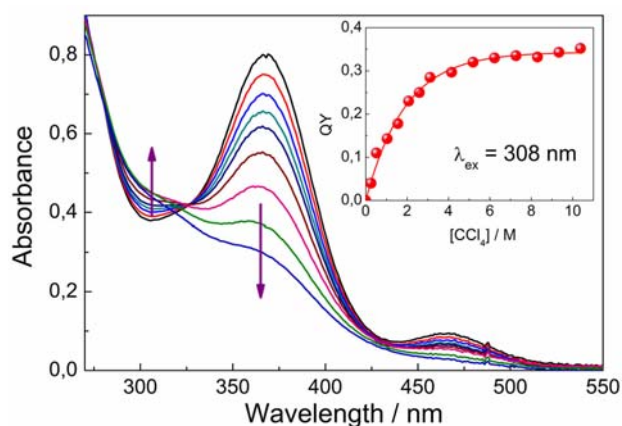
Фотохимия и фотофизика диселенофосфинатного комплекса никеля(II) в CH_3CN и CCl_4

Михейлис А.В.¹, Плюснин В.Ф.¹, Гривин В.П.¹, Мельников А.Р.^{1,2},
Поздняков И.П.¹, Мельников А.А.³, Садыков Е.Х.⁴, Артемьев А.В.⁴

1. ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск
2. МТЦ СО РАН, г. Новосибирск
3. ИСАН, г. Троицк
4. ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Считается, что комплексы ионов переходных металлов с дихалькогенолатными лигандами являются перспективными для создания на их основе фотокатализаторов, сенсibilизаторов, оптических материалов и фотохромных систем. Тем не менее, фотохимические свойства таких координационных соединений пока остаются мало изученными. Так, например, в настоящее время широко исследуются фотореакции дитиолатных комплексов в присутствии акцепторов электрона или органических радикалов, однако процессам с их селен- и теллурсодержащим аналогам уделяется существенно меньшее внимание. В связи с этим возникает интерес к исследованию фотопроцессов с участием таких координационных соединений.

В докладе будут представлены результаты исследования фотохимии и фотофизики комплекса диселенофосфината никеля (II) ($\text{Ni}(\text{Se}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 = \text{Ni}(\text{dsepi})_2$) в CH_3CN и CCl_4 . Показано, что его фотохимическая активность проявляется только в присутствии молекул галогенуглеводорода, являющихся хорошими акцепторами электрона. Методом фемтосекундной спектроскопии удалось установить кинетику релаксации и природу возбужденных состояний молекул комплекса в растворах CH_3CN и CCl_4 . При помощи стационарного фотолиза в растворах и замороженных матрицах с ЭПР регистрацией, а также наносекундного лазерного импульсного фотолиза изучен механизм быстрых фотопроцессов трансформации $\text{Ni}(\text{dsepi})_2$ в CCl_4 , инициируемых переносом электрона с фотовозбужденного комплекса на молекулы акцептора.



Стационарный фотолиз раствора комплекса $\text{Ni}(\text{dsepi})_2$ в CCl_4 светом XeCl эксилампы (308 нм). Во вставке – зависимость квантового выхода фотолиза комплекса от концентрации CCl_4 в ацетонитриле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-00226.

Платформа iOk для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях в микроскопии

Матвеев А.В.¹, Нартова А.В.^{1,2}, Машуков М.Ю.³, Белоцерковский В.А.¹,
Санькова Н.Н.^{1,2}, Кудинов В.Ю.¹, Окунев А.Г.¹

1. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
2. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
3. Институт систем информатики им. А.П. Ершова СО РАН, Новосибирск

При проведении анализа изображений в микроскопии нередко необходимо определять количество объектов на снимке, распределение частиц по размерам и другие параметры объектов. При этом необходимо обрабатывать сотни объектов, чтобы получить статистически достоверные результаты.

В докладе представлена платформа iOk (iok.nsu.ru), объединяющая веб-сервис ParticlesNN и Telegram-боты DLgram и No Code ML для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта. Платформа позволяет работать с любыми видами изображений (электронная, зондовая, оптическая микроскопии, фотографии) любого качества без предварительных обработок. Результат распознавания изображений – объекты, их площадь и размеры, а также положение на изображении. Пользователи имеют возможность самостоятельно обучать нейронную сеть на своих изображениях. Сервисы находятся в свободном доступе, при этом для их использования навыки программирования не требуются.

На Рисунке 1 представлен пример распознавания полистирольных частиц на изображении сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сервиса DLgram. Процесс разметки, обучения нейронной сети и распознавания объектов занял около 7 минут.

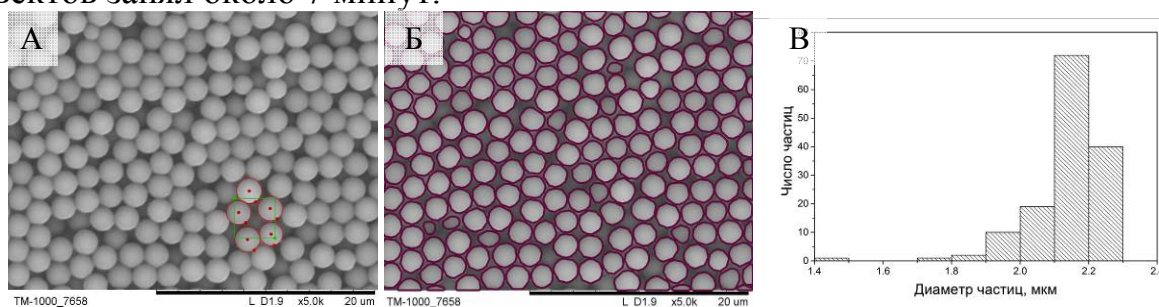


Рисунок 1. Снимок СЭМ полимерных частиц. Исходное изображение (А) было загружено в сервис DLgram после предварительной разметки пяти частиц, нейронная сеть распознала 193 частицы (Б). Распределение частиц по размерам (В).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-23-00951 (<https://rscf.ru/project/22-23-00951/>).

Противовирусные сополимеры N-виниламидов с ароматическими кислотами

Нестерова Н.А.¹, Манахов В.А.², Панарин Е.Ф.¹

1. ИВС, Санкт-Петербург

2. НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева, Санкт-Петербург

Создание новых полифункциональных биологически активных веществ с определенным комплексом свойств является важной и актуальной задачей медицинской химии. В последние десятилетия на фоне эпидемий респираторных инфекций и пандемии COVID-19 развивающимся научным направлением в этой области являются разработки новых противовирусных соединений. Среди перспективного класса таких веществ интерес представляют полиэлектролиты – высокомолекулярные соединения, несущие заряд – поликатионы и полианионы, противовирусная активность которых была доказана еще в прошлом веке.

Целью данной работы является синтез новых полианионов на основе N-виниламидов и выявление среди них соединений с противовирусной активностью.

Для решения поставленной задачи был осуществлен синтез сополимеров N-виниламидов (ВА) (N-винилпирролидон, N-винилформамид, N-метил-N-винилацетамид) с ароматическими кислотами (АК) (оксикоричной, метакрилоил-п-аминобензойной, метакрилоил-п-аминосалициловой, стиролсульфоновой) различного состава и варьируемой молекулярной массой. Синтез сополимеров проводили методом радикальной полимеризации в массе и органических растворителях (ДМСО, этаноле) в присутствии инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты. Строение полученных сополимеров подтверждали спектрофотометрическими методами. Состав сополимеров ВА-АК определяли функциональным анализом, а также элементным анализом на азот и серу и УФ-спектроскопией. Молекулярные массы определяли методами динамического и статистического светорассеяния или вискозиметрически.

Исследование сополимеров ВА-АК на цитотоксичность и противовирусную активность *in vitro* в отношении респираторно-синцитиального вируса человека А2 проводили на клеточной культуре НЕр-2, эпидермоидная карцинома гортани человека, ФГБУ «НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева». Все исследованные сополимеры проявили высокие значения противовирусной активности в отношении респираторно-синцитиального вируса человека А2 и низкую цитотоксичность.

Радиационно-термическая стабильность азотнокислых растворов ацетогидроксамовой кислоты

Объедков А.С.^{1,2}, Белова Е.В.¹, Калистратова В.В.¹

1. ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва

2. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

В современной технологии переработки отработавшего ядерного топлива с целью изменения валентности и комплексобразования плутония и нептуния для уменьшения их распределения в органической фазе применяет ацетогидроксамовую кислоту (АГК). Для обеспечения безопасных условий проведения технологических процессов необходима информация о радиационно-термической стабильности азотнокислых растворов АГК.

Изучали необлученные и облученные растворы состава 12,5 и 29,2 г/л АГК в 3 и 7 моль/л HNO_3 , соответственно. Облучение проводили до доз 100, 250 и 500 кГр на линейном ускорителе LINS-02-500.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) определяли температуру начала протекания экзотермического процесса ($T_{\text{ст}}, ^\circ\text{C}$) и удельный тепловой эффект реакции ($Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}$) в герметизируемых тиглях из хром-никелевой стали при скорости нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Методом адиабатической калориметрии на приборе MMC 274 Nexus (Netzsch) получали: температуру начала экзотермической реакции в адиабатическом режиме ($T_{\text{ст.ад}}, ^\circ\text{C}$); температуру саморазогрева реакционной системы с учётом коэффициента инерции ($\Delta T_{\text{phi}}, ^\circ\text{C}$); рост давления за счёт реакции ($\Delta P, \text{бар}$).

Установлено, что в условиях линейного нагрева экзотермические реакции в необлученных растворах АГК в 3 и 7 моль/л HNO_3 протекают при температурах $66-67^\circ\text{C}$ с удельным тепловыделением не превышающем 50 Дж/г. В облученных растворах АГК величина начала экзотермической реакции повышается для 3 моль/л HNO_3 после 100 кГр, для 7 моль/л HNO_3 - 250 кГр.

В адиабатических условиях экзотермические процессы в необлученных азотнокислых растворах АГК начинаются при $T_{\text{ст}}$ 60°C (3 моль/л HNO_3) и 42°C (7 моль/л HNO_3), величина саморазогрева составила 72 и 22°C , соответственно. Облучение растворов слабо влияет на $T_{\text{ст}}$. В облученном до дозы 500 кГр азотнокислом растворе АГК в 7 моль/л HNO_3 экзотермические процессы не протекают.

В условиях эксперимента экзотермическая реакция взаимодействия необлученного раствора АГК стехиометрического состава с азотной кислотой является автокаталитической. При облучении, АГК быстро разлагается, вследствие этого её азотнокислые растворы не представляют опасности в отношении интенсивных экзотермических процессов с газовыделением.

Исследование электронной структуры кристалла BaTiO₃ методом квантовой химии с применением двухступенчатого метода расчёта «подстраиваемых-под-соединение» потенциалов внедрения

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

1. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина
2. СПбГУ, Санкт-Петербург

Последнее десятилетие поиск электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона осуществлялся экспериментаторами на двухатомных молекулах, однако подобные эксперименты не позволяют собрать достаточной статистики. В свою очередь, эксперименты по поиску ЭДМ электрона в материалах из-за большей плотности атомов по сравнению с молекулярными пучками устраняют описанные недостатки. Другим перспективным направлением является поиск шиффовских моментов (ШМ) ядер, обусловленных T,P-нечётными взаимодействиями внутри ядер. ШМ ядра и ЭДМ электрона измеряется только в кристаллах с выделенным направлением, чаще всего это перовскиты в сегнетоэлектрической форме, например, кристалл BaTiO₃, Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ или PbTiO₃. Для интерпретации экспериментов как по поиску ЭДМ электрона в материалах, так для интерпретации экспериментов в терминах ШМ ядра, требуется высокоточное моделирование исследуемых кристаллических систем в рамках релятивистского метода связанных кластеров.

В данной работе мы детально исследовали электронную структуру кристалла BaTiO₃ при помощи двухступенчатой схемы вычислений. Схема основана на методе “подстраиваемых-под-соединение” потенциалов внедрения (compound-tunable embedding potentials, CTEP) [1-3], разработанных в нашей лаборатории (<http://qchem.pnpi.spb.ru>). Мы построили молекулярные кластеры TiO₆⁸⁻@CTEP и BaO₁₂²²⁻@CTEP на основе кристаллического расчёта BaTiO₃, провели расчёты методом CCSD(T) электронных структур кластеров.

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

1. V.M. Shakhova *at al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. 24, 32. 19333–19345
2. Y.V. Lomachuk *at al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. 22, 32. 17922–17931
3. N.S. Mosyagin *at al.* Int. J. Quant. Chem. 2019. 120, 2. e26076

Развитие инструментов для высокоточного релятивистского моделирования возбужденных состояний и спектров молекул актинидов

*Олейниченко А.В.¹, Зайцевский А.В.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,3}, Мосягин Н.С.¹,
Элиав Э.⁴, Титов А.В.^{1,3}*

1. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
3. СПбГУ, Физический факультет, Санкт-Петербург
4. Тель-Авивский университет, Тель-Авив, Израиль

Соединения актинидов являются одними из наиболее сложных объектов для высокоточного моделирования методами квантовой химии ввиду сильных релятивистских эффектов, многоконфигурационного характера их электронных состояний и очень высокой плотности состояний в спектрах.

В работе будут представлены новые инструменты для высокоточного моделирования подобных систем, разработанные в Лаборатории квантовой химии НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ: релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока и его реализация – пакет программ EXP-T, библиотека LIBGRPP для вычисления молекулярных интегралов с обобщёнными релятивистскими псевдопотенциалами [1], новые подходы к вычислению интенсивностей электронных переходов [2]. Разработанные инструменты позволили провести моделирование электронных состояний (в том числе, возбуждённых) молекул ThO [2] и AcF [3], получена информация о геометрии и спектроскопических постоянных этих молекул. Для молекулы ThO погрешность расчёта энергий термов не превышает 400 см^{-1} , что достаточно для однозначного отнесения колебательных полос; погрешность расчёта времён жизни не превышает 20%.

Аналогичное исследование было выполнено для двухатомной молекулы фторида актиния AcF. Предсказаны наиболее интенсивные электронные переходы и спектроскопические постоянные молекулы, и изучена возможность её прямого лазерного охлаждения. Проведённое моделирование открывает возможности для планирования экспериментов по лазерной резонансной ионизационной спектроскопии AcF.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00225, <https://rscf.ru/project/23-13-45028/>.

[1] A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, E. Eliav, A. V. Titov, *Symmetry*, 15(1), 197 (2023).

[2] A. V. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav. arXiv:2304.13435 [physics.chem-ph] (2023).

[3] L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, G. Neyens, arXiv:2305.06932 [physics.atom-ph] (2023).

3D- и 2D-микроскопия белков репарации ДР ДНК γ H2AX и pATM в нейральных стволовых клетках, облученных гамма-нейтронным излучением

Осипов А.А.¹, Посыпанова Г.А.²

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Нейральные стволовые клетки (НСК) являются источником всех нейронов и глиальных клеток в головном и спинном мозге во время эмбрионального развития организма. НСК обладают более высокой радиочувствительностью по сравнению с дифференцированными клетками. Предполагается, что повреждение и гибель НСК играет важную роль в патогенезе радиационно-индуцированного снижения когнитивных функций.

Среди различных типов ионизирующего излучения нейтроны в несколько раз более эффективны для специфического повреждения тканей, чем рентгеновское и гамма-излучение с низкой линейной передачей энергии. Показано, что облучение нейтронами даже в малых дозах может приводить к значимым биологическим последствиям.

Основной причиной гибели клеток, вызванной ионизирующим излучением, являются двунитевые разрывы (ДР) ДНК, которые являются основным триггером, определяющим дальнейшую судьбу облученной клетки. Поэтому особенности образования и репарации радиационно-индуцированных ДР ДНК в НСК особенно важны для понимания механизмов формирования радиационных эффектов в этих клетках.

Предыдущие подходы к изучению радиационно-индуцированных ДР ДНК с помощью 2D микроскопии игнорировали трехмерную природу ядра. Однако конфокальная микроскопия позволяет более реалистично определить количество, размер и пространственное расположение присутствующих фокусов белков репарации ДНК.

Целью данной работы было изучение закономерностей изменений количества фокусов белков репарации ДР ДНК γ H2AX и pATM в нейральных стволовых клетках мышей в течение 1, 3, 6, 9 и 24 ч после воздействия гамма-нейтронного излучения в низких (50, 100 мГр) и умеренных (250 и 500 мГр) дозах при использовании конфокальной и 2D-микроскопии.

В результате исследования было показано, что после облучения НСК в дозах от 50 до 500 мГр отмечается дозозависимое увеличение количества фокусов γ H2AX и pATM.

Было показано, что при использовании 2D-микроскопии происходит существенная (~в 2.5 раза) недооценка количества фокусов в ядрах клеток НСК. Интересно, что в случае облучения относительно низкими дозами (50 и 100 мГр) различия могут достигать больших значений.

Структура молекул и агрегатов петропорфирина VO-EtioP-III

Пахомов Г.Л.^{1,2}, Никитин И.А.¹, Юнин П.А.²

1. Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

2. Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород

Мы продолжаем изучение кристаллов и тонких пленок этиопорфиринов – синтетических аналогов металлоорганических компонентов (биомаркеров) ископаемых топлив [1]. В данной работе был получен комплекс этиопорфирина-III с ванадилем $V^{(IV)}O^{2+}$ (VO-EtioP-III), который часто встречается в тяжелых нефтях, и характеризуется с помощью РСА, РФА, SEM, MALDI, ЯМР, ЦВА и методами оптической спектроскопии.

Установлено, что тетрапиррольный скелет почти планарен, а периферийные этильные группы ориентированы в том же направлении, что и кислородный экстралиганд – Рис. 1. В кристалле молекулы VO-EtioP-III образуют плоско-параллельные димеры «спина к спине» с небольшим сдвигом, на расстоянии 0.353 нм. Предположен баланс сил отталкивания, взаимодействия π -системы гетероциклов и синтона водородной связи $H(\text{метил})\dots O=V$ у молекул не входящих в димер.

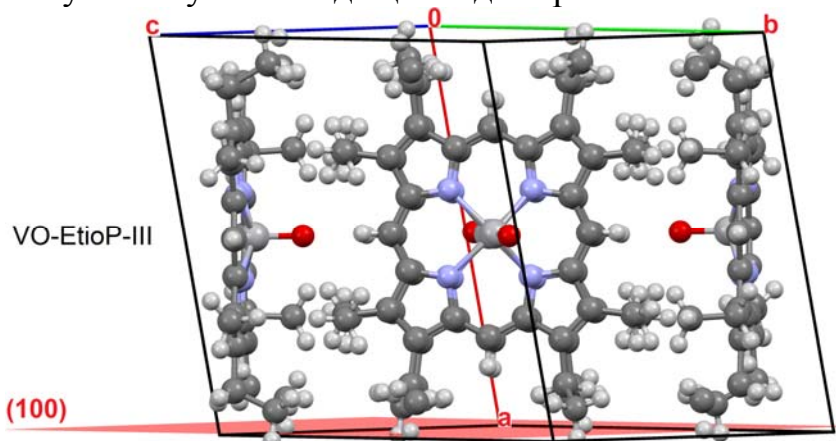


Рис. 1. Ориентация молекул на поверхности кремниевой пластины

Специфика упаковки сказывается на электронных спектрах поглощения пленок VO-EtioP-III, полученных методом сублимации в высоком вакууме, которые заметно отличаются от спектров разбавленных растворов. В дополнение к сильному (~30 нм) батохромному сдвигу Q-полосы в видимой области, полоса Сорэ аномально уширяется и занимает интервал 350-500 нм. Подобный эффект можно достичь и в жидкой фазе, при концентрировании с использованием антирастворителя. Пленки VO-EtioP-III на разных подложках текстурированы плоскостью (100), так этим молекулы расположены строго вертикально относительно поверхности (Рис. 1), что вызывает анизотропию оптоэлектрических характеристик.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00285.

[1] O.I. Koifman *et al.*, ChemPlusChem, V. 88. DOI: 10.1002/cplu.202300141

Влияние легирующей примеси на электронную структуру вакансий кислорода в HfO_2 : *ab initio* моделирование

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

Леги́рование плёнок HfO_2 металлами III группы, например Al, La, Y и др., является проверенным способом улучшения характеристик МОП транзисторов, элементов резистивной и сегнетоэлектрической памяти. Ключевыми собственными дефектами, определяющими электрофизические свойства HfO_2 , являются вакансии кислорода. Влияние легирующей примеси на свойства вакансий кислорода в настоящее время не установлено. Цель работы: изучение атомной и электронной структуры вакансий кислорода в HfO_2 , легированном Al, La и Y. Исследование проводится в рамках ТФП в программном пакете Quantum ESPRESSO. Используются 96-атомные суперячейки HfO_2 (уровень легирования 2.1 ат%) в моноклинной (m-), орторомбической (oI-) и орторомбической полярной (of-) фазах. Изучается электронная структура вакансии кислорода, обеспечивающей зарядовую компенсацию системы (V_O), а также дополнительной вакансии (V'_O).

Установлено, что в оптимальной структуре $\text{HfO}_2\text{:Al}$ пара атомов Al встраивается вблизи V_O , а в $\text{HfO}_2\text{:La}$ и в $\text{HfO}_2\text{:Y}$, где атомы примеси удалены друг от друга на 5.7 Å, V_O находится вблизи одного из атомов примеси. Для $\text{HfO}_2\text{:La}$ положение La таково, что атом O не может занять положение V_O , ввиду его выталкивания примесью в междоузлие: энергия системы при этом уменьшается на 0.7 эВ. В случае с Al и Y при переходе кислорода из узла в междоузлие энергия системы также уменьшается: на 0.8 эВ и 0.1 эВ, соответственно, однако энергетический барьер такого перехода 0.1 эВ и 0.6 эВ, соответственно. V_O обладает теми же характеристиками, что и V_O с зарядом +2 в нелегированном HfO_2 . Таким образом, легирование HfO_2 (например, в процессе ALD) приводит к наличию в плёнках высокой концентрации положительно заряженных вакансий кислорода. Эти вакансии являются глубокими ловушками для электронов. Глубина ловушки 2–3 эВ исключает V_O из процесса транспорта заряда. Формирование второй вакансии (V'_O) наименее энергозатратно для положения вблизи одного из атомов примеси. Энергия формирования (E_{form}) V'_O на 0.2-0.4 эВ меньше, чем E_{form} вакансии в нелегированном HfO_2 . Следовательно, легирование HfO_2 облегчает формирование V'_O . Электронная структура V'_O в легированном HfO_2 качественно эквивалентна электронной структуре нейтральной V_O в нелегированном HfO_2 . Отличие от HfO_2 в том, что электронам выгоднее локализоваться не на V'_O , а на V_O с большой энергией ионизации. Следовательно, участие V'_O в транспорте заряда, как и V_O , затруднено.

Работа поддержана РНФ (грант № 22-22-00634).

Новые гибридные нанокompозиты на основе полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты, высокопористого углерода и наночастиц магнетита

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

Полимер-металл-углеродные нанокompозитные материалы в качестве электроактивных покрытий для гибридных электродов перспективны для создания электрохимических источников тока, суперконденсаторов, топливных элементов, солнечных батарей и т.д.

Впервые получены трёхкомпонентные нанокompозиты на основе полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК), наночастиц Fe_3O_4 и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН-а). ИК-ПАН-а, который характеризуется высокоразвитой поверхностью с иерархической структурой пор, синтезирован в процессе пиролиза полиакрилонитрила в присутствии КОН под действием ИК-излучения [1].

Наноматериалы Fe_3O_4 /ИК-ПАН-а/ПДФАК получены двумя способами путем окислительной полимеризации ДФАК в присутствии Fe_3O_4 /ИК-ПАН-а в кислой и щелочной средах. Для улучшения физико-химических свойств проведен ИК-нагрев трёхкомпонентных нанокompозитов не подвергая частицы Fe_3O_4 восстановлению. Исследованы химическая структура, фазовый состав, морфология, а также магнитные, электрические и термические свойства полученных наноматериалов. Показано, что ИК-нагрев полученных нанокompозитов приводит к улучшению их свойств (рис. 1).

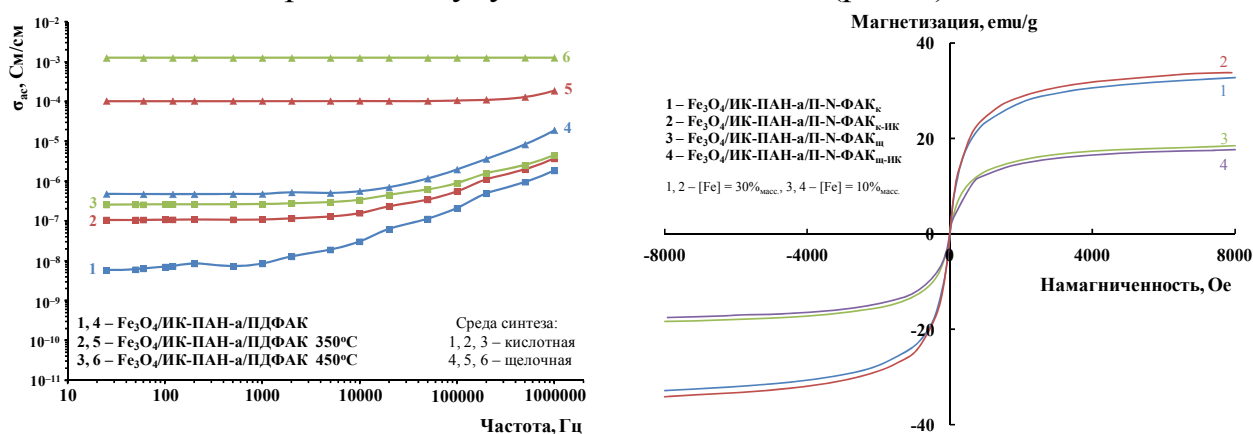


Рис. 1. Электропроводность и намагниченность насыщения нанокompозитов Fe_3O_4 /ИК-ПАН-а/ПДФАК.

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

1. Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Sadovnikov A.A., Bondarenko G.N., Karpacheva G.P. // Polymers. 2023. V. 15. № 2. P. 441.

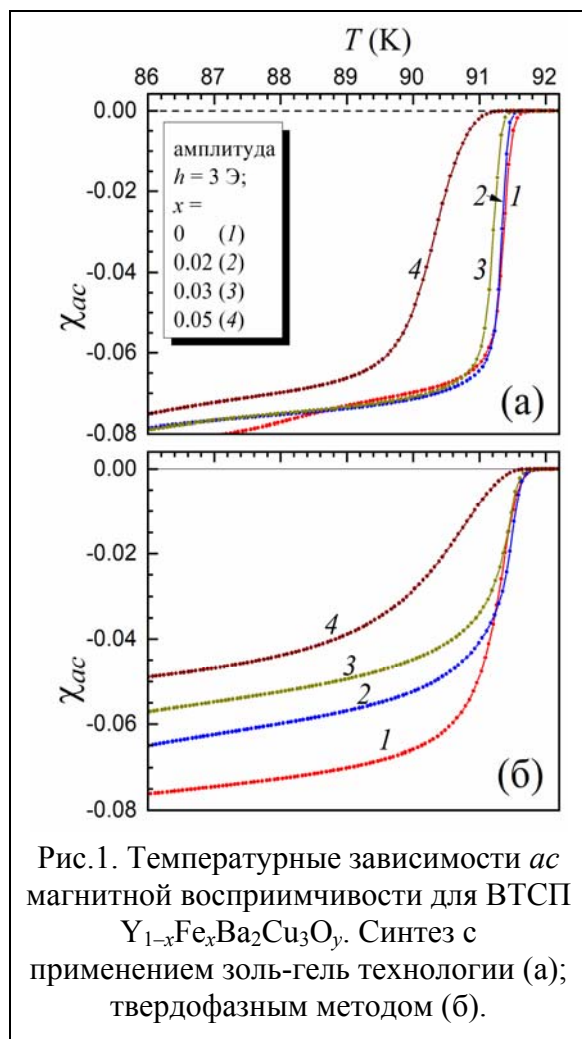
Магнитные и сверхпроводящие свойства ВТСП $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$, синтезированных с применением золь-гель технологии

Пигальский К.С.¹, Ефимов Н.Н.^{1,2}, Васильев П.Н.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

Недавно был выявлен эффект значительного усиления пиннинга вихрей магнитного потока и увеличения плотности критического тока ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ при слабом его допировании магнитным ионом Fe^{3+} [1]. Получение образцов с малой величиной катионного замещения предъявляет особые требования к однородности распределения допанта в структуре образца. Как известно, эффективным методом гомогенизации исходных реагентов является применение золь-гель технологии на начальном этапе синтеза.

В работе выполнен синтез образцов $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.05$) с



применением нитратно-цитратного варианта золь-гель технологии и проведено исследование их структурных, магнитных и сверхпроводящих (СП) характеристик в сравнении с соответствующими данными для образцов, синтезированных твердофазным методом.

Показано, что золь-гель образцы обладают более высокой структурной однородностью и меньшим температурным интервалом перехода в СП состояние, большим размером кристаллитов, у них существенно увеличены такие важные для практического применения параметры, как размах магнитополевого гистерезиса намагниченности и остаточный магнитный момент. В качестве примера, на Рис.1 показано различие в температурных зависимостях диамагнитной восприимчивости вблизи перехода в СП состояние, которые очень чувствительны к структурной неоднородности любого типа.

[1] K.S. Pigalskiy, A.A. Vishnev, N.N. Efimov, A.V. Shabatin, L.I. Trakhtenberg, Curr. Appl. Phys. **41** (2022) 116-122.

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

Связь квантовых выходов фотолиза и генерации гидроксильных радикалов при возбуждении природных карбоксилатных комплексов железа

Поздняков И.П.^{1,2}, Беликов Ю.А.^{1,2}, Тютерева Ю.Е.^{1,2}, Снытникова О.А.^{1,3}

1. НГУ, Новосибирск

2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

3. МТЦ СО РАН, Новосибирск

Карбоксилатные комплексы Fe(III) с природными лигандами интенсивно исследуются и считаются одними из перспективных фотосистем для деградации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. Однако информации об абсолютных величинах квантовых выходов $\bullet\text{OH}$ радикалов (ϕ_{OH}) при возбуждении таких систем крайне мало. Другой нерешенной проблемой остается взаимосвязь величин ϕ_{OH} с эффективностью фотолиза комплексов, как и зависимость последней от длины волны возбуждения. В тоже время, величины ϕ_{OH} и реакционная способность $\bullet\text{OH}$ по отношению к целевым соединениям являются важнейшими параметрами для применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлены подход к определению значений ϕ_{OH} при УФ возбуждении природных карбоксилатных комплексов Fe(III) и определение зависимости данной величины от эффективности их фотолиза.

Подход основан на применении гидросокомплекса FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с хорошо известным значением ϕ_{OH} и бензола в качестве селективной ловушки $\bullet\text{OH}$ радикалов [2]. Впервые были определены ϕ_{OH} для целого ряда комплексов Fe(III) с природными лигандами – щавелевой, лимонной, молочной, винной, пировиноградной, гликолевой и глиоксалевого кислотами. Установлена взаимосвязь эффективности генерации гидроксильного радикала со структурой исходного лиганда и величиной квантового выхода фотолиза исходного комплекса. Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентантными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплексов Fe(III) с природными лигандами в процессах фотохимической очистки воды.

1. Ameta S.C., Chapter 1 - Introduction, Editor(s): Ameta S.C., Ameta R., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Academic Press, 2018, P. 1-12.

2. Tyutereva Yu.E., Novikov M.V., Snytnikova O.A. and Pozdnyakov I.P. // Chemosphere, 2022, 134237.

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

Визуализация белковой короны на природных наночастицах сыворотки крови

*Полетаева Ю.Е., Епанчинцева А.В., Белов В.В., Тупицына А.В., Григорьева А.Е.,
Довыденко И.С., Рябчикова Е.И.
ИХБФМ СО РАН, Новосибирск*

Белковая корона формируется вследствие связывания белков любых биологических жидкостей с поверхностью наноразмерных частиц (НЧ). Она состоит из «жесткой» короны (внутренний слой), образованной необратимо связанными с поверхностью НЧ белками, что позволяет определять её состав. На поверхности «жесткой» короны находится «мягкая», её белки обратимо связаны с белками «жесткой». Динамичная природа «мягкой» короны не позволяет определить её белковый состав, соответствующие данные не опубликованы. Показана определяющая роль «мягкой» короны во взаимодействии НЧ с клетками и неклеточными компонентами *in vivo*, в т. ч. реакции иммунной системы, что определяет интерес исследователей к механизмам формирования белковой короны и её составу [1].

Исследования белковой короны проводят на синтетических НЧ, работы на природных НЧ единичны. Основным направлением исследований белковой короны является определение её состава, попытки визуализации короны единичны. Между тем, визуализация наноструктур позволяет получить уникальные данные об их физико-химических свойствах.

С целью визуализации белковой короны мы выделяли природные НЧ из фетальной сыворотки коров осаждением в двухфазной полимерной системе декстран-полиэтиленгликоль [2]. Для фиксации короны на поверхности НЧ белки сыворотки модифицировали бифункциональным агентом, который под действием УФ ковалентно связывает модифицированные белки на поверхности НЧ. Изучение полученных препаратов в ПЭМ позволило визуализировать белковую корону на поверхности НЧ сыворотки (везикулы, липопротеины). Контрастирование раствором ацетата уранила выявляло слой средней электронной плотности на поверхности НЧ, тогда как раствор молибдата аммония позволял различить структурные компоненты короны. Проведенное исследование впервые установило наличие белковой короны на НЧ сыворотки крови, что важно для анализа роли природных НЧ в жизнедеятельности клеток и организма в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 22-15-00228

1. Mishra R.K. et al. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.152
2. Slyusarenko, M. et al. Polymers 2021, 13, 458.

Физико-химические подходы к изучению элементарных механизмов антиоксидантной активности глицирризина

*Поляков Н.Э.¹, Маслова А.В.¹, Круппа А.И.¹, Лёшина Т.В.¹, Асфандиаров Н.Л.²,
Пшеничнюк С.А.²*

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. ИФМК РАН, Уфа

Перенос электронов играет решающую роль в генерации активных форм кислорода (АФК) в живых системах. Молекулярный кислород выступает терминальным акцептором электронов в дыхательных цепях аэробных организмов, а также в некоторых фотоиндуцированных процессах с последующим образованием АФК. Обычно рассматривают два основных механизма антиоксидантной защиты экзогенными антиоксидантами. Первое — ингибирование образования АФК, второе — улавливание свободных радикалов. В настоящей работе мы исследовали механизм антиоксидантной активности глицирризина (основной активный компонент корня солодки) и его агликаона - глицирретовой кислоты.

Глицирризин издавна применяется в народной медицине Китая, Египта, Японии и других стран для лечения широкого круга заболеваний. Недавние исследования российских ученых позволили обнаружить ещё одно удивительное свойство глицирризина, а именно способность усиливать действие других лекарственных соединений за счет образования супрамолекулярных комплексов. Однако среди ученых до сих пор нет единого мнения о физико-химических механизмах биологической активности глицирризина на молекулярном уровне, и дискуссии на эту тему продолжаются до сих пор.

В представленной работе мы попытались систематизировать имеющиеся данные об антиоксидантной активности глицирризина, полученные с использованием различных физико-химических методов, включая методы химической поляризации ядер (ХПЯ) [1-2] и диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) [3], а также стимулировать дальнейшие дискуссии о механизмах его активности и перспективах его применения как многофункциональной системы доставки лекарств. В частности, с помощью метода ХПЯ было продемонстрировано сродство сольватированных электронов к молекуле глицирризина и глицирретовой кислоты. Эксперименты ДЗЭ свидетельствуют о том, что глицирретовая кислота является даже лучшим акцептором электронов, чем молекулярный кислород, по крайней мере, в газофазных условиях.

[1] A. A. Ageeva, A. I. Kruppa, I. M. Magin, S. V. Babenko, T. V. Leshina и N. E. Polyakov, *Antioxidants*, 2022, 11, 1591.

[2] Н.Э. Поляков, Т.В. Лёшина, *Ж. Физ. Хим.* 2023, 67(5), 624–633.

[3] С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, А.С. Воробьев, Ш. Матейчик, *Усп. Физ. Наук*, 2022, 192 (2) 177 - 204.

Расчёт изотопических сдвигов в нейтральных атомах

Просняк С.Д.^{1,2}, Пенязьков Г.О.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,2}

1. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

2. СПбГУ, Физический факультет, Санкт-Петербург

Среднеквадратичный зарядовый радиус является одной из наиболее интересных характеристик атомного ядра. Изучая изменения этого параметра в цепочке изотопов одного элемента можно делать выводы о том, как изменяется строение ядра при изменении числа нейтронов, а также о том, насколько хорошо ядерная теория описывает получающиеся в эксперименте зависимости. В случае короткоживущих изотопов основным экспериментальным методом определения зарядового является измерение изотопических сдвигов энергий переходов в атомах.

Для интерпретации таких экспериментов оказывается необходимо проведение расчётов электронной структуры с вычислением констант полевого и массового сдвигов. Константа полевого сдвига связана с различным распределением заряда по ядру для рассматриваемых изотопов, а константа массового сдвига с эффектом отдачи ядра. Нами была разработана методика проведения теоретических расчётов этих констант с детальным анализом получающихся погрешностей. Было показано, что использованная методика позволяет получить значительно более высокую точность электронных факторов изотопических сдвигов [1-3]. Полученные результаты были использованы в интерпретации эксперимента для ряда нейтронно-дефицитных изотопов таллия [4]. Кроме того, для интерпретации будущих экспериментов были проведены расчёты для атомов золота и алюминия.

Работа поддержана грантом РФФИ 19-72-10019-П.

- [1] Filippin, L., Beerwerth, R., Ekman, J., Fritzsche, S., Godefroid, M., Jönsson, P. Phys. Rev. A, 94(6), 062508 (2016).
- [2] Heylen, H., et al., High-resolution laser spectroscopy of Al 27–32. Physical Review C, 103(1), 014318 (2021).
- [3] Rosen, A., Fricke, B., Torbohm, G. Zeitschrift fur Physik A Atoms and Nuclei, 316(2), 157-16 (1984).
- [4] G. O. Penyazkov, S. D. Prosnyak, A. E. Barzakh, L. V. Skripnikov, J. Chem. Phys. 158, 114110 (2023).

Влияние добавки азота на структуру и электрохимические свойства нанокомпозитов, осажденных из ускоренных ионов C_{60} .

*Пуха В.Е.¹, Укше А.Е.¹, Бельмесов А.А.¹, Кабачков Е.Н.^{1,2}, Лукина И.Н.³,
Дроздова Е.И.³, Черногорова О.П.³, Ходос И.И.⁴*

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
2. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия
3. ИМЕТ РАН, Москва, Россия
4. ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия

Металлы привлекают внимание в качестве материалов для изготовления биполярных пластин (БП) мембранных топливных элементов из-за их высокой теплопроводности, проводимости и механических свойств, которые позволяют формировать из фольги штамповкой системы каналов для газораспределения и охлаждения. Углеродные покрытия широко применяются для модификации свойств поверхности металлических БП, улучшая их коррозионную стойкость и уменьшая контактное сопротивление (КС) с газодиффузионным слоем (ГДС). По данным обзора [1] наилучшим коррозионностойким материалом для таких покрытий является углеродный наноккомпозит (УНК), полученный из ускоренных ионов C_{60} . Композит состоит из нанокристаллов графита и матрицы из аморфного алмазоподобного (АП) углерода и имеет низкое КС ($\sim 12 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$) благодаря нанокристаллам графита. Один из путей по улучшению электрических свойств УНК является введение добавок в АП матрицу, в частности, это может быть легирование азотом [2].

В докладе представлены результаты исследования структуры, электрохимических и механических свойств УНК покрытий на титане осажденных из ускоренных ионов C_{60} в условиях облучения ионами азота и варьированием температуры подложки (T_s) от RT до 400°C . Состав и структура покрытий исследовалась методами РФЭС, ПЭМ и КРС, механические свойства методом индентирования.

Показано, что присутствие азота ($\sim 1,5\%$ ат.) при T_s выше 200°C , проявляется образованием искривленных графеновых плоскостей (фуллереноподобных структур) и увеличением sp^2 компоненты. При $T_s=200^\circ\text{C}$ и $sp^2/sp^3 \sim 1,9$ покрытия обладает твердостью $\sim 18 \text{ ГПа}$, модулем Юнга $\sim 177 \text{ ГПа}$ и высокой адгезией к подложке. Соотношение sp^2/sp^3 связей повышается с T_s , увеличивая проводимость покрытия. При $T_s=350^\circ\text{C}$ КС с углеродной бумагой составляет менее $5 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$. Коррозионный ток (I_{corr}) для испытаний на воздухе в трехэлектродной жидкостной ячейке, моделирующей работу электродов топливного элемента, составил $\sim 3 \times 10^{-9} \text{ А/см}^2$. Легирование азотом слегка увеличивает I_{corr} , но при этом уменьшает КС.

1. Ijaodola O. et al. // Energies, Vol. 11, No. 11, 2018. P. 3203.
2. Dong H. et al. // Diamond and Related Materials. – 2020. – Т.110. – С.108156.

Глубокие состояния отрицательных ионов органических кислот, наблюдаемые в спектроскопии диссоциативного захвата электронов

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

Ранее было продемонстрировано неожиданное поведение молекул α -кетоглутаровой и щавелевоуксусной кислот при резонансном захвате электронов [Pshenichnyuk, S.A., Asfandiarov, N.L. Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 16150]. В частности, методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов были обнаружены долгоживущие (микросекунды) отрицательные молекулярные ионы (ОМИ). Насколько известно авторам, ОМИ столь малых линейных молекул ранее никем не наблюдались. Расчеты методом B3LYP/6-31+G(d) свидетельствуют, что оптимальная геометрия ОМИ данных соединений заметно отличаются от геометрии нейтральных молекул, а энергия связи дополнительного электрона может превышать 1 эВ (глубокие состояния).

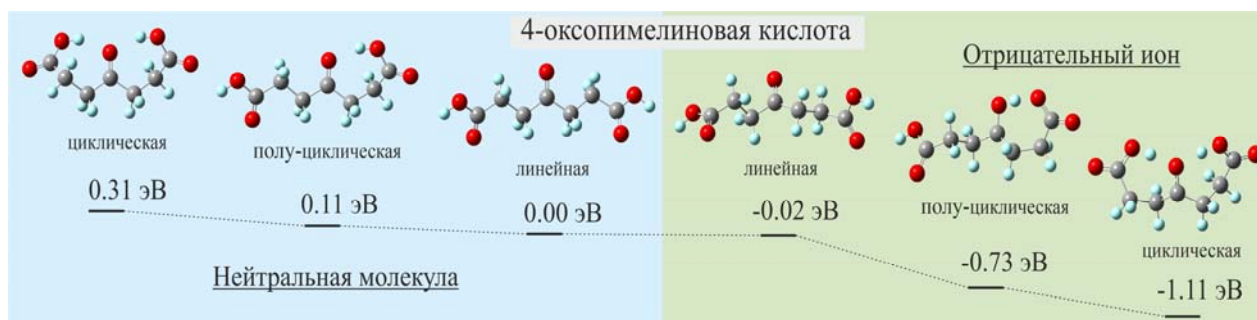


Рис.1. Полные энергии различных структур нейтральной молекулы и ОМИ 4-оксопимелиновой кислоты согласно расчетам методом B3LYP/6-31+G(d).

С целью обнаружить аналогичные свойства в данной работе исследованы структурно близкие карбоксильные кислоты. В качестве объектов выбраны β -кетоглутаровая, 4-оксопимелиновая, трикарбаллиловая, цис- и транс-аконитовая, лимонная кислоты. Расчеты демонстрируют наличие глубоких состояний, как показано на рис.1 для 4-оксопимелиновой кислоты. Однако долгоживущие ОМИ наблюдаются не для всех указанных соединений, а некоторые – не поддаются исследованию по причине термодеструкции при формировании молекулярного пучка.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №19-13-00021-П).

Сравнительный анализ развития ячеистых неоднородностей на поверхности детонационного фронта в различных смесях жидких взрывчатых веществ

*Работа Д.Ю., Сосиков В.А., Торунов С.И., Уткин А.В., Мочалова В.М.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка*

При выходе детонационной волны из режима пересжатой детонации, в ряде взрывчатых веществ на поверхности фронта можно наблюдать возникновение областей с отличными друг от друга параметрами светимости. Это явление получило название: ячеистые неоднородности. Наиболее детально их развитие было изучено в газах, в меньшей степени в жидких ВВ. Ввиду перспективности использования последних, изучение детонационного фронта в таких веществах представляет не только сугубо научный, но и практический интерес.

В ходе работы при помощи сверхскоростной фотокамеры НАНОГЕЙТ 22/16, сверхскоростной фоторегистрации и лазерной интерферометрии было проведено исследование развития ячеистых неоднородностей детонационного фронта в ряде жидких взрывчатых веществ. В перечень исследованных образцов вошли: нитрометан + ацетон (85/15, 80/20), ФИФО + метанол (70/30), тетранитрометан + метанол (40/60), тетранитрометан + нитробензол (76/24).

Для каждой из перечисленных смесей наблюдаемая при помощи фотокамеры картина уникальна. В смесях нитрометана неоднородности напоминают множество небольших фрактальных структур, растущих со скоростями порядка 7,3 км/с. В тетранитрометане с метанолом можно выделить поперечный бег отдельных полос и рост сложных завихрений со скоростями от 2,3 до 7,5 км/с. В тетранитрометане с нитробензолом особенностей не зафиксировано. Смесь ФИФО с метанолом кардинально отличается от всех остальных. Включения тут представлены в виде длинных полос, распространяющихся поперёк фронта со скоростью около 3,7 км/с, которые демонстрируют некоторые свойства акустических волн.

Результаты экспериментов на интерферометре, наряду с определением скорости детонации, также дают возможность получить информацию о величине колебаний профилей массовой скорости. В свою очередь, это позволяет судить о наличии и амплитуде неоднородностей.

В силу особенностей методики результаты экспериментов с использованием СФР для большинства смесей напоминают «стёганное одеяло». Возможности детально рассмотреть отдельные нюансы развития неоднородностей ограничены, в отличие от фотокамеры.

Подводя итоги, полученные при помощи трёх методик результаты, согласуются и дополняют друг друга. А проведённый в ходе работы анализ даёт возможность выделить существенные, ранее не наблюдавшиеся, отличия в поведении веществ, что, в свою очередь, позволяет по-новому взглянуть на процессы, протекающие в детонационном фронте.

Влияние неоднородностей различного типа на формирование сходящейся цилиндрической детонационной волны

*Рапота Д.Ю.¹, Дудин С.В.¹, Сосиков В.А.¹, Торунов С.И.¹, Султанов В.Г.¹,
Василёнок Е.В.², Размыслов А.В.¹*

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Для решения ряда практических и научных задач с применением высоких динамических давлений возникает необходимость в формировании осесимметричной сходящейся детонационной волны (ДВ) цилиндрической формы. Одним из вариантов получения таких волн является метод многоточечного инициирования боковой поверхности цилиндрического заряда. Однако его эффективность и простота нивелируется рядом недостатков, связанных с образованием сложной газодинамической структуры в сечении, перпендикулярном оси заряда. Формируемая ДВ имеет форму многоугольника с вершинами в местах сопряжения волн от соседних точек инициирования. Стороны многоугольника всегда выпуклые по направлению к его центру, а яркое свечение вершин указывает на скачкообразное изменение параметров в этих точках относительно основной части волны.

Целью данной работы является совершенствование метода многоточечного инициирования путём получения ударной волны с обратной кривизной фронта и обеспечения её равномерного схождения на протяжении всего эксперимента. Для этого была проведена модификация узла инициирования. Помимо детонационного шнура новый узел состоит из контейнера и линзы, изготовленных из инертных материалов, которые печатались 3D-принтере. Контейнер равномерно наполнялся пластическим ВВ и в него вводился детонационный шнур. С другой стороны в него помещалась линза, которая и обеспечивала формирование фронта ударной волны с обратной кривизной.

Для создания линз была написана программа, с помощью которой рассчитывалась форма внешней поверхности, обеспечивающей формирование ДВ с заданной кривизной. Определение динамических характеристик пластика проводилось в отдельной серии экспериментов. Проведен анализ особенности работы как одиночного узла инициирования, так и их полного набора. Проведено математическое моделирование полномасштабного эксперимента по формированию цилиндрической детонационной волны с обратной кривизной фронта. Исследована динамика осесимметричного сжатия сходящейся детонационной волной, и проведено её сравнение с расчетами.

Результаты работы дают возможность оптимизировать процессы формирования ДВ различной конфигурации: цилиндрической, конической, плоской, сферической и др.

Методы оценки условий воспламенения пирофорных радиоактивных материалов на основе дифференциальной сканирующей калориметрии

Родин А.В., Гёзаян Л.В., Кощеева А.М., Понизов А.В.
ФБУ «НТЦ ЯРБ», Москва

В процессе пирохимической и гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) используются и образуются вещества показатели пожаровзрывоопасности которых изучены не в полной мере. Согласно Федеральному закону от 22.07.2008 № 123-ФЗ одним из основных показателей пожаровзрывоопасности является температура самовоспламенения [1]. Существуют стандартные методы ее определения, однако они не распространяются на радиоактивные материалы. Проведенный анализ литературных данных [2] показал, что наиболее подходящим способом изучения пирофорных радиоактивных материалов является дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Такой метод позволяет получить математическую модель химического процесса, используя при этом микроколичества веществ в экспериментальных исследованиях.

Метод ДСК был опробован на безопасных материалах с разными диапазонами температур окисления. Это позволило определить режимы и порядок проведения исследований, который включает следующие этапы: 1) Характеризация исследуемых образцов. 2) Пробоподготовка образцов в инертной атмосфере и их флегматизация. 3) Калибровка прибора и снятие набора базовых линий. 4) Проведение исследований с разным процентным содержанием O_2 в потоке газа и при разных скоростях нагрева (оценочно – 4, 2, 1 К/мин). 5) Предварительная обработка экспериментальных данных, в которую входят процедуры восстановления базовой линии, восстановление температуры и деконволюция данных. 6) Определение кинетики окисления образца. 7) Расчет параметров самовоспламенения для требуемой геометрии.

Основываясь на установленных режимах и порядке проведения исследований, был проведен ряд экспериментов с материалами моделирующими ОЯТ (U_2N_3). Полученные термограммы окисления были обработаны и температура самовоспламенения составила 330 °С [3].

Литература

1. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 № 123-ФЗ
2. Rao G. A. R. Oxidation behavior of U_2N_3 // *Thermochimica acta*. – 1990. – Т. 159. – pp. 349-356.
3. Материалы доклада «Методический подход к оценке возможности возникновения теплового взрыва в технологических средах ОЯТЦ на основе математического моделирования». Родин А.В., Понизов А.В. РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск, 27 февраля – 3 марта 2023 г.

Самовоспламенение органических ионообменных материалов, применяемых на объектах использования атомной энергии

Родин А.В., Кощеева А.М., Тарганов И.Е., Понизов А.В.
ФБУ «НТЦ ЯРБ», Москва

Органические ионообменные смолы (ИОС) находят широкое применение на объектах использования атомной энергии [1]. В связи с чем к настоящему времени накоплены значительные количества отработавших ИОС, которые подлежат переработке для дальнейшего хранения и захоронения [2]. К органическим ИОС относят: катиониты, аниониты, а также амфотерные, хелатные и окислительно-восстановительные иониты и материалы, полученные на их основе – ТВЭКСы с различными функциональными группами. Присутствие окислителей и тепловыделяющих радионуклидов в ИОС представляет потенциальную опасность самовоспламенения [3].

Целью данной работы является определение условий самовоспламенения органических ИОС при длительном хранении, а также в случае нарушения нормальной эксплуатации при их практическом применении в технологическом оборудовании.

В качестве основного оборудования использовали синхронный термический анализатор, позволяющий получить данные о кинетических параметрах [4] протекающих процессов взаимодействия ИОС с окислителями.

С учетом полученных кинетических параметров проведена расчетная оценка условий возникновения теплового самовоспламенения для упаковок хранения и захоронения радиоактивных отходов, а также для сорбционных колонн в зависимости от размеров.

Литература

1. Карчевский Д.Ф., Бежовец А.А. Современное состояние российского рынка ионообменных смол и перспективы развития их производства в России. Сб. тезисов материалов Новосибирского государственного технического университета. 2016. С. 152-155.

2. Сорокин В.Т., Прохоров Н.А., Гатауллин Р.М. Исследование осушки и оптимизация кондиционирования отработавших ионообменных смол без включения в матрицу для захоронения // Радиоактивные отходы. 2022. № 2(19). С. 25-34.

3. РБ-060-10. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств.

4. Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.С., Виданов В.Л., Милютин В.В., Белова Е.В., Шмидт О.В., Мясоедов Б.Ф. Кинетика термического разложения анионита ВП-1АП в нитратной форме // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 250-255.

Особенности упаковки белков в икосаэдрических вирусных оболочках, состоящих из одинаковых структурных единиц

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

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Китайская академия наук, Пекин

Понимание принципов упаковки белков и механизмов, управляющих морфологическими преобразованиями в вирусных оболочках (капсидах) во время их созревания, может иметь решающее значение для разработки новых противовирусных стратегий. В докладе рассматривается, как эти принципы и механизмы проявляются в икосаэдрических вирусных капсидах, собранных из идентичных симметричных структурных единиц (капсомеров). Чтобы рационализировать такие оболочки, мы моделируем капсомеры как симметричные группы идентичных частиц, взаимодействующих друг с другом короткодействующим потенциалом, типичным для классической проблемы Таммеса. Предполагается, что частицы, положение которых соответствует центрам масс отдельных белков, жестко зафиксированы в вершинах правильных многоугольников, способных двигаться по сферической оболочке. Минимизация предложенной энергии взаимодействия обеспечивает выравнивание расстояний между ближайшими частицами, принадлежащими соседним капсомерам, и минимизирует количество различных локальных окружений одинаковых белковых молекул. Таким образом, наша модель реализует принцип квазиэквивалентности Каспара и Клуга и приводит к плотным сферическим упаковкам, поразительно похожим на реальные капсиды.

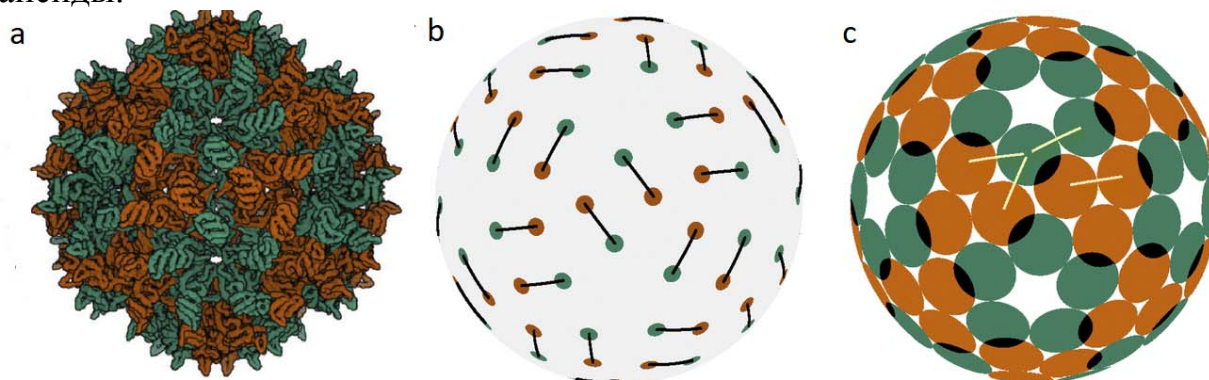


Рис. 1 Моделирование оболочки *penicillium stoloniferum virus S*.

В докладе также обсуждается вклад электростатических взаимодействий между белками в морфологические изменения, наблюдаемые в вирусных оболочках при изменении уровня pH окружающей среды.

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

1. Rochal, S. B., Konevtsova, O. V., Roshal, D. S., Božič, A., Golushko, I. Y., & Podgornik, R. (2022). *Nanoscale Advances*, 4(21), 4677-4688.

Особенности упаковки клеток в раковом и здоровом эпителии

Рошаль Д.С.,¹ Федоренко К.К.,¹ Рошаль С.Б.,¹ Багдигиан С.²

1. Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

2. Университет Монпелье, Монпелье, Франция

Существует ряд биологических систем, на самоорганизацию которых, помимо механизмов генетического контроля, оказывают влияние физико-химические процессы и математические закономерности. Известно, что геометрические особенности (топологические дефекты) в упаковке клеток могут влиять на процессы апоптоза и аккреции в эпителиальных тканях. Проведено сравнение топологических особенностей [1,2] эпителиальных монослоев с разной скоростью пролиферации (деления клеток) и с разной кривизной эпителия, а также моделирование структуры и процессов роста эпителия. С помощью анализа более 200 микрофотографий эпителия показано, что степень топологической упорядоченности эпителия обратно пропорциональна скорости его деления. Разработан новый метод более глубокого анализа топологии эпителия на основе метода парных корреляционных функций. В докладе также обсуждается моделирование структуры и динамики клеточной топологии. Разрабатываемые в работе методы могут быть полезны для создания компьютерных алгоритмов по поиску различий в топологии между изображениями раковых и здоровых тканей.

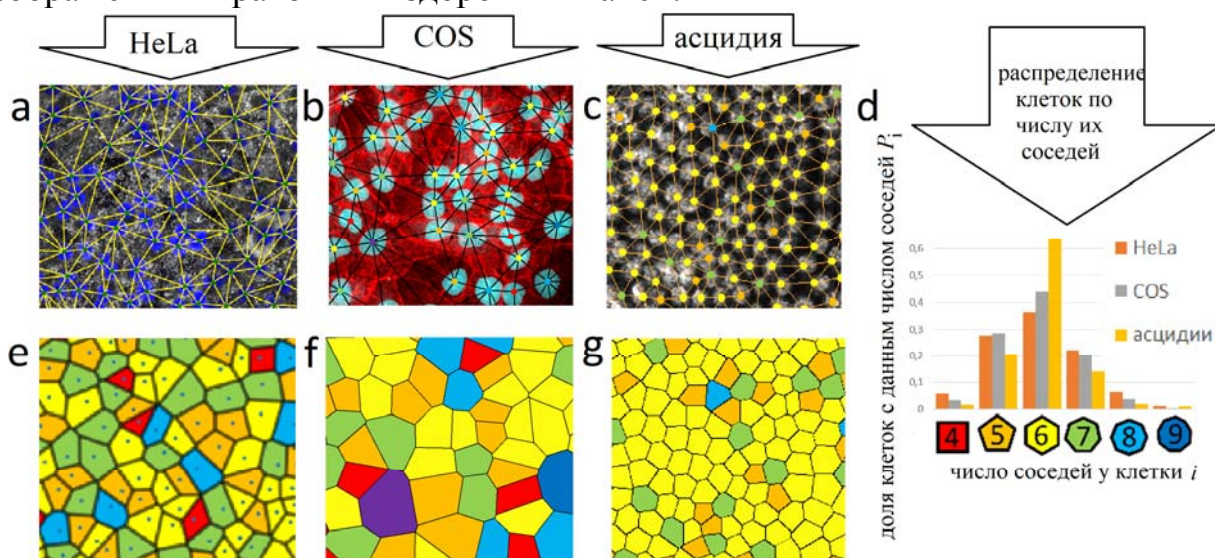


Рис. 1. Микрофотографии монослоев эпителия HeLa (a,e), COS (b,f), асцидий (c,g) с наложенными триангуляцией Делоне (верхняя строчка) и разбиением Вороного (нижняя строчка панелей).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00128, <https://rscf.ru/project/22-72-00128/>.

1. Roshal D. S., Azzag K., Le Goff E., Rochal S.B., Baghdigian S. // Sci. Rep. 2020. T.10. C.1-11.

2. Roshal D.S., Martin M., Fedorenko K.K., Molle M., Rochal S.B., Baghdigian S. // J. R. Soc., Interface. 2022, T. 19, C. 20220026.

Адсорбция водорода и кислорода на поверхности наночастиц благородных и переходных металлов, нанесенных на графит

Руденко Е.И., Дохликова Н.В.

ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

В настоящей работе проводилось исследование взаимосвязи изменений атомной и электронной структуры наночастиц золота, меди, никеля, платины и палладия, нанесенных на подложку графита, с их адсорбционными свойствами на примере взаимодействия с атомами водорода и кислорода. Для этого в рамках теории функционала плотности проводилось квантово-химическое моделирование адсорбции Н и О на поверхности кластеров Me_{13} ($Me=Au, Cu, Ni, Pt, Pd$), нанесенных на графит с различными дефектами, в положениях на вершине кластера и на границе раздела с подложкой, т.е. на интерфейсе. Установлено, что:

1. Для наносистем Au_{13} -графит наблюдалось большее снижение плотности состояний атомов Au при адсорбции Н вблизи интерфейса и О вблизи вершины, что коррелирует с результатами эксперимента [1, 2]. В наносистемах Cu_{13} -графит большее снижение плотности состояний при адсорбции вблизи интерфейса заметно только для взаимодействия с кислородом [3].

2. Адсорбционные свойства наносистем Ni_{13} -, Pt_{13} -, Pd_{13} -графит во многом схожи: для всех трех характерно незначительное снижение плотности состояний при адсорбции Н и более заметное при адсорбции О [4, 5]. Однако величины энергий связи указанных наносистем с Н и О заметно различаются. Так энергия связи Ni_{13} -графит с О много больше, чем с Н [4]. Для Pt_{13} -графит характерна большая энергии связи адсорбентов в положениях на вершине кластеров [4]. Энергии связи Pd_{13} -графит с Н и О слабо различаются по величинам и положениям на всей поверхности наносистемы [5].

Литература

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

Особенности ферромагнетизма в графене и нижележащем монослое Au: ARPES, STM и DFT исследования

Рыбкин А.Г., Рыбкина А.А., Тарасов А.В., Шикин А.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Управление спиновой структурой в графене, т.е. спиновым расщеплением его электронных состояний и топологически нетривиальной запрещенной зоной в точке Дирака – одна из важнейших проблем материаловедения на сегодняшний день, которую необходимо решить для использования графена в спинтронике, особенно для реализации бездиссипативного транспорта. Известно, что графен может быть намагничен за счет взаимодействия с тонкой пленкой Со через монослой Au [1]. Наличие петлевых дислокаций под графеном приводит к ферромагнитному упорядочению моментов на атомах углерода двух подрешеток графена. Было показано, что запрещенная зона в графене имеет магнитную природу и характерна для ферромагнитного упорядочения.

В данной работе мы исследовали электронную структуру систем Au/Со и Gr/Au/Со методами ARPES, STM и DFT, чтобы выявить особенности, указывающие на ферромагнитное поведение в графене и нижележащем монослое Au. Обнаружено, что система Au/Со как покрытая графеном, так и без него характеризуется спин-поляризованными диракоподобными коническими состояниями в Γ точке, энергетическое положение которых зависит от намагниченности Au монослоя.

Наличие дополнительных адатомов золота под графеном усиливает индуцированное взаимодействие Рашбы в графене, но при этом не разрушает ферромагнитный порядок в графене. Управление количеством и размерами кластеров в результате интеркаляции может быть использовано для усиления индуцированного взаимодействия Рашбы и получения топологической фазы в графене.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00016).

[1] A. G. Rybkin et al. // Phys. Rev. Lett. - 2022. - V. 129, 226401

Система для интрадермальной доставки глюкокортикостероидов на основе микроразмерных частиц ватерита

Савельева М.С., Демина П.А., Анисимов Р.А., Верховский Р.А., Свенская Ю.И.
СГУ, г. Саратов

В исследовании были созданы контейнеры, содержащие глюкокортикостероиды (ГКС), на основе CaCO_3 микроразмерных частиц ватерита для топической терапии дерматозов. Была продемонстрирована возможность иммобилизации ГКС разной силы действия, включая клобетазола пропионат (КП), бетаметазона дипропионат (БД), бетаметазона валерат (БВ), гидрокортизона 17-бутират (ГБ). В ходе исследования было апробировано два подхода к иммобилизации ГКС в ватеритные контейнеры: метод индуцированной кристаллизацией адсорбции (ИКА) и копреципитация. Зависимость размера, морфологии и структуры получаемых частиц от метода иммобилизации и типа ГКС была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что для всех типов ГКС, полученные частицы обладали схожей морфологией, имели сферическую форму и пористую структуру, соответствующую ватеритной модификации CaCO_3 . Размер носителей лежал в диапазоне 0.9–1.0 мкм. С помощью методов UV-Vis спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии была оценена загрузочная емкость полученных контейнеров. Показано, что содержание КП, БД и БВ в ватеритных контейнерах при использовании ИКА составила 4.9, 4.5 и 4.2 мас. %, соответственно. Применение метода копреципитации позволило повысить эффективность загрузки ГКС. Так, загрузочная емкость контейнеров с БД в данном случае составила 7.3 мас. %. Таким образом, показано, что предложенная система доставки на основе микроразмерных частиц ватерита позволяет значительно увеличить содержание ГКС по сравнению с классическими лекарственными формами, заключающих в себе от 0.05 до 0.1% ГКС. Также была проведена оценка цитотоксичности полученных контейнеров в отношении клеток фибробластов мыши (L929). Выживаемость клеток оценивали спустя 24, 48 и 72 ч совместной инкубации с контейнерами. В результате было установлено, что ватеритные контейнеры, нагруженные КП и БВ, не оказывали влияния на метаболическую активность клеток L929 при добавлении во всех исследуемых концентрациях, а также при любой длительности инкубации. Для контейнеров, нагруженных БД и ГБ с использованием методов ИКА и копреципитации, наблюдалась выраженная взаимосвязь между загрузочной емкостью носителей и их цитотоксичностью.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект № 22-73-10194).

Сополимеры N-винилпирролидона с кумарином и оксикоричной кислотой с противовирусной активностью

Сажина Ю.А.¹, Нестерова Н.А.², Панарин Е.Ф.², Разгуляева Д.Н.³

1. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург
2. ИВС РАН, Санкт-Петербург
3. НИИ гриппа им. А.А.Смородинцева, Санкт-Петербург

В настоящее время одной из проблем современной медицинской химии является поиск новых биологически активных веществ, в частности обладающих противовирусной активностью. Создание таких соединений с определенным комплексом свойств базируется на синтезе реакционноспособных полимеров и их модификации путем химических превращений [1]. Перспективным классом подобных полимеров являются сополимеры N-виниламидов с мономерами, содержащими различные функциональные группы. Большой интерес в качестве сомономера представляет кумарин, содержащий реакционноспособное лактонное кольцо. Целью работы является синтез ряда сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с кумарином и оксикоричной кислотой, обладающих потенциальной противовирусной активностью.

Радикальной полимеризацией синтезирован ряд сополимеров (N-винилпирролидона – Кумарин) с варьируемым составом (от 10 до 44 мол. % кумарина). Синтез проводили в этаноле в присутствии инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты. Строение полученных сополимеров подтвердили ИК-спектроскопией по наличию полосы 1763 см^{-1} , соответствующей карбонилу лактонного кольца кумарина.

Для синтеза сополимера в водорастворимой форме (ВП – натриевая соль оксикоричной кислоты) был проведен щелочной гидролиз сополимеров ВП – Кумарин.

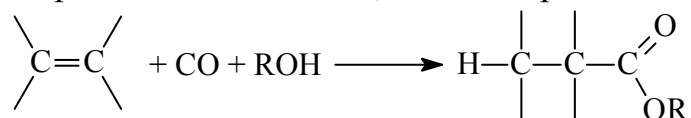
Полученные сополимеры были исследованы в НИИ гриппа им. А.А.Смородинцева. Установлено, что сополимеры ВП с кумарином проявляют противовирусную активность в отношении респираторно-синцитиального вируса А2.

Каталитические системы алкоксикарбонилирования алкенов, свободные от сильных Н-кислот

Севостьянова Н.Т.

ФГБОУ ВО «ТППУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Алкоксикарбонилирование в последние десятилетия занимает ведущие позиции среди наиболее перспективных и изучаемых процессов карбонилирования. Этот метод позволяет получать разнообразные сложные эфиры из доступных реагентов – алкенов, СО и спиртов:



Процесс характеризуется высоким уровнем экологической безопасности и следует принципам ресурсосбережения, в частности в связи с возможностью получения СО не только из нефти и природного газа, но и отходов биомассы. Высокие скорости алкоксикарбонилирования в мягких условиях достигаются при использовании наиболее активных гомогенных каталитических систем, включающих соединения палладия, органофосфины и сильные протонные кислоты. Сильные Н-кислоты необходимы для образования каталитически активных комплексов, однако вызывают коррозию стального оборудования и изомеризацию алкенов, приводя к снижению выходов наиболее ценных линейных сложных эфиров. В данной работе систематизированы результаты последних десятилетий в области исследований алкоксикарбонилирования алкенов, направленных на разработку каталитических систем без сильных Н-кислот. В частности, установлено, что вместо этих компонентов в ряде случаев в составе гомогенных Pd-фосфиновых систем успешно применяли воду [1], H₂ [2] или кислоты Льюиса [3]. В отсутствие сильных Н-кислот каталитическую функцию в алкоксикарбонилировании осуществляет гомогенный катализатор RuCl₃ с добавкой NaCl или без нее [4] и гетерогенный рутениевый катализатор на различных носителях [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области, договор № ДС/140 от 22.07.2022 г.

Литература

1. Liang W.-Y., Liu L., Zhou Q., et al. // Mol. Catal. 2020. V. 482. 110221.
2. Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 581. P. 123.
3. Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. // J. Org. Chem. 2015. V. 80. N. 12. P. 6419.
4. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. // Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis. 2018. V. 125. N 2. P. 505.
5. An J., Wang Y., Lu J., et al. // JACS. 2018. V. 140. Iss. 11. P. 4172.

Модификация поверхности имплантатов пленочными гетероструктурами на основе благородных металлов

*Сергеевичев Д.С., Викулова Е.С., Доровских С.И., Караковская К.И.,
Корецкая Т.П., Басова Т.В., Морозова Н.Б.*
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Наиболее тяжелыми осложнениями реконструктивных операций, в ходе которых используются современные имплантаты на основе Ti-сплавов или углеродных полимеров, остаются инфекции и воспаление, частота возникновения которых достигает 66%. Для повышения биактивности постоянных имплантатов были разработаны покрытия из благородных металлов с высокой степенью биосовместимости и длительным антибактериальным эффектом.

Методом MOCVD (химическое осаждение из газовой фазы) из летучих комплексов Ir, Pt, Au в окислительной атмосфере на поверхности $TiAl_6V_4$ или PEEK (полиэфирэфиркетон) получены тонкие пленки (0.5-1.5 мкм) металлов или их композитов, на которые затем методами MOCVD и PVD (физическое осаждение из газовой фазы) наносили наночастицы серебра (AgNPs), кластеры, либо островковые пленки с различной концентрацией серебра. Состав, микроструктура, морфологические особенности, размеры AgNPs и пленочных гетероструктур охарактеризованы методами SEM, XPS, XRD. Поверхностную концентрацию серебра определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Также выполнена оценка биологических свойств полученных материалов.

Кинетические особенности выделения серебра влияют на антибактериальные активности соответствующих гетероструктур: для образцов Ag/Ir с AgNPs на поверхности характерно полное ингибирование роста *S. aureus*, *P. aeruginosa* через 24 часа. Для гетероструктур с несплошной Ag плёнкой полное ингибирование происходит только после 48 часов. Гистологические исследования после имплантации материалов экспериментальным животным подтвердили высокую биосовместимость. Показано, что умеренные скорости выделения серебра в случае гетероструктур с высокой его концентрацией приводят к более высоким показателям биосовместимости материалов. Таким образом, управляя скоростью растворения Ag с соответствующих поверхностей гетероструктур за счет формы антибактериального компонента (наночастицы, кластеры частиц, пленка) можно регулировать биологическое действие пленочных гетероструктур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-15-00222-П).

Синтез и характеристики материалов на основе графена, полученных в плазме подводного импульсного разряда постоянного тока

Сироткин Н.А., Королев В.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Графен – это двухмерный слой sp^2 -гибридизированных атомов углерода, расположенных в виде гексагональной структуры. Строение графена обуславливает уникальные электрические, механические и физико-химические свойства и огромный потенциал его применения в электронных устройствах нового поколения, композитных материалах, накопителях энергии, аэрокосмическом секторе, автомобильной промышленности, малой энергетике, экологии, биомедицине. Существующие методы получения графена имеют ряд существенных недостатков: дороговизна конечного продукта, значительная энерго- и трудоемкость процесса его получения, использование сильнейших окислителей и восстановителей.

В данной работе был предложен новый подход, в котором плазма, контактирующая с жидкостью, использовалась для производства материала, содержащего графен и оксид графена. Это быстрый, эффективный и экологически безопасный способ, позволяющий получать материал на основе графена в одну стадию. С этой целью слаботочный импульсный разряд зажигался между двумя графитовыми электродами, погруженными в дистиллированную воду. Спектры излучения плазмы подтверждают распыление графитовых электродов при горении разряда и протекание химических процессов с участием углеродных частиц. Скорость образования графеносодержащего материала составляет около 0.5 г/ч. Материал на основе графена, полученный с использованием этого подхода, можно равномерно диспергировать в воде без использования поверхностно-активного вещества или стабилизатора и он пригоден для хранения при комнатной температуре. УФ-видимая спектроскопия, ИК-анализ, спектроскопия комбинационного рассеивания подтвердили присутствие графена и оксида графена в полученных образцах. Согласно данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа был получен материал, содержащий до 7 слоев графена. Полученный графеносодержащий материал имеет высокую удельную ёмкость и может найти успешное применение в производстве суперконденсаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта 23-23-00276.

Принципы формирования волокон из растворов полимеров: от анализа взаимодействий полимер-растворитель к условиям выделения полимеров из жидких струй с формированием твердых волокон

*Скворцов И.Ю., Кузин М.С., Варфоломеева Л.А., Герасименко П.С.,
Куличихин В.Г.*

ИНХС РАН, Москва

Исследование одноосной деформации растворов полимеров является одной из важнейших областей современной химической физики, открывая возможность получения волокон из неплавких полимеров с комплексом уникальных свойств, задаваемых как на этапе выбора реагентов, так и на этапе формирования волокна. Получение твердого волокна происходит за счет потери устойчивости под воздействием внешних факторов, таких как условия деформации и взаимодействие с осадителем, при этом несомненно связано с составом и структурой исходного раствора. Отсюда следует цель работы, заключающаяся в решении фундаментальной проблемы подбора оптимальных входных и режимных параметров для получения волокон с заданной морфологией и структурой, из растворов неплавких полимеров, в том числе получения композитных волокон с заданным распределением частиц по сечению волокна, а также гибридных полимер-полимерных волокон.

На первом этапе работы установлена корреляционная зависимость между вязкоупругими свойствами растворов и параметрами взаимодействия с характером массообменных процессов между полимерными растворами и осадителями, которая позволяет прогнозировать и определять структуру получающихся волокон и пленок методом мокрого формования. Исследования проведены на сериях растворов полиакрилонитрила, полиаминонафтоиленимидов и АБ-полибензимидазола в широком диапазоне концентраций и молекулярных масс, с варьированием составов растворителя, осадителя, сродства полимера к растворителю. Как итог, найдены параметры, определяющие формирование морфологии волокна.

На втором этапе, с использованием комплекса реологических, оптических и тензометрических методов установлены закономерности реологии растяжения струй растворов и образования из них твердых волокон, что позволило реализовать процесс непрерывного механотропного формования с получением высокопрочных волокон без осадительных ванн.

На третьем этапе работы разработана методика получения композитных волокон из совместных растворов, эмульсий и дисперсий, что открыло возможность получения волокон различной морфологии: как смесевых полимер-полимерных волокон, так и наполненных волокон с градиентным распределения частиц SiO_2 по сечению, с повышенным содержанием частиц либо на периферии, либо в центре волокна в зависимости от условий формования.

Синтез, структурные особенности и свойства водорастворимых производных фуллеренов и эндометаллофуллеренов.

Суясова М.В., Седов В.П., Орлова Д.Н.

НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ, Гатчина

В настоящее время активно растет спрос на фуллерены и эндометаллофуллерены (ЭМФ) как на объекты с высоким потенциалом применений для биомедицины. Так, эндометаллофуллерены гадолиния могут одновременно служить для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, магнитно-резонансной и рентгеновской компьютерной диагностики [1,2]. А специально подобранные функциональные группы могут обеспечивать адресную доставку препаратов на основе ЭМФ в область патологии.

Несмотря на то, что к настоящему моменту уже проделана большая работа по разработке эффективных методик синтеза и выделения фуллеренов и эндометаллофуллеренов, однако до сих пор все еще нет легко масштабируемой технологии, позволяющей добиться селективности при выделении эндометаллофуллеренов.

В данной работе предложен и осуществлен продуктивный способ получения водорастворимых производных эндофуллеренов в виде полигидроксिलированных фуллеренов и комплексов с поливинилпирролидоном [3]. Метод был апробирован на образцах чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} (>98% ВЭЖХ). Для синтеза водорастворимых производных эндофуллеренов были использованы прекурсоры вида $M@C_{2n}$, полученные двухстадийной экстракцией из фуллеренсодержащей сажи. Исследовано строение, физико-химические свойства полученных аддуктов, а также особенности растворимости в водных средах. Обсуждаются полученные результаты и перспективы их применения.

1. O. Naruya, S. Hisanori, Journal Chemistry & Chemical Industry. 2006. №10. P. 59.
2. E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, et al., Journal Nano Letters. 2002. №2. P. 11.
3. Седов В. П., Сжогина А. А., Суясова М. В., Шилин В. А. Лебедев В. Т. Способ получения водорастворимых гидроксिलированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов. Заявка № 2016137236 от 16.09.2016.

Сверхбыстрая хроматомасс-спектрометрия в нанобиотехнологиях: механизм действия препарата на рост сельскохозяйственных растений

Тарасова И.А.

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

Разработка инновационных биотехнологий, включая нанотехнологии, нацелена, в том числе, на решение проблем сельскохозяйственного производства. При создании новых препаратов, способствующих высокой и стабильной урожайности, одним из фундаментальных вопросов является понимание механизмов действия созданного препарата на показатели всхожести, роста и развития растений. В настоящее время, ключевыми методами исследования молекулярных механизмов в живых системах являются омиксные технологии, которые позволяют охарактеризовать геном, а также экспрессию генов и продукцию белков в данный момент времени и при заданных условиях. Белки являются ключевыми участниками и регуляторами биохимических реакций в клетках, а изменения в их количественном содержании дают нам представления об активности биологических процессов в организме. В связи с этим, количественный полнопротеомный анализ, т.е. одновременный анализ количественных изменений всех белков организма, является важным источником информации. Целью данной работы являлась адаптация метода ультрабыстрой хроматомасс-спектрометрии для быстрого количественного профилирования протеомов 7-дневных проростков пшеницы, возникающих в ответ на предпосевную обработку зерна препаратами железа, в том числе, препаратов на основе наночастиц. Экспериментальный метод позволяет анализировать до 200 образцов в сутки, его практическая ценность заключается в возможности осуществлять протеомную экспресс-диагностику биотического действия новых препаратов, в том числе и для нужд сельского хозяйства. Показаны изменения в процессах фотосинтеза, биосинтеза хлорофилла, порфирин- и тетрапиррол-содержащих соединений, расщепления глюкозы в тканях побегов и метаболизма полисахаридов в тканях корней. Предложена характеристическая молекулярная сигнатура для определения регуляции процессов фотосинтеза и расщепления глюкозы на уровне белков. Такая сигнатура рассматривается в качестве потенциального маркера биотического эффекта от обработки семян препаратами железа и будет подтверждаться дальнейшими исследованиями.

Работа поддержана РНФ, грант №22-26-00109.

Пиролиз газообразных углеводородов в лазерной плазме: её оптические спектры и твердые продукты

Тверьянович Ю.С., Поволоцкий А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Все большее внимание привлекают экологически чистые методы получения энергии. Одним из таких методов является получение водородного топлива путем разложения углеводородов, не сопровождающегося выбросом парниковых газов. Разложение углеводородов без доступа кислорода или воды может быть реализовано различными методами. К их числу относится разложение углеводородов в лазерной или электрической плазме. Несмотря на кажущуюся простоту использования электрической плазмы, применение лазерной плазмы имеет ряд важных преимуществ. К их числу относятся значительное количество независимых параметров процесса, позволяющих эффективно провести оптимизацию пиролиза, а также возможность перехода от лазерно-термического разложения к фотолитическому, при котором осуществляется прямое воздействие на электронную подсистему молекул углеводородов минуя затратную стадию нагрева. Для использования в полной мере указанных преимуществ детально изучаются свойства лазерной плазмы в углеводородах. Кроме того, при любом методе разложения углеводородов на каждые 10 кВт*час тепловой энергии водородного топлива образуется не менее 1 кг углерода. Поэтому стоимость водородного топлива в значительной мере определяет эффективность использования образующегося углерода, которая напрямую зависит от структуры последнего.

В докладе приведены результаты исследования оптических спектров поглощения лазерной плазмы в газообразных углеводородах и спектров люминесценции. Последние имеют сложную структуру и состоят из шести полос в интервале длин волн от 430 до 680 нм. Набор полос люминесценции не меняется при возбуждении плазмы излучением как 800 так и 420 нм. Методом фемтосекундной спектроскопии изучены времена релаксации полос люминесценции. Наиболее долгоживущей является полоса 655 нм. Характеристическое время её релаксации составляет 11 нс.

Твердый продукт, образующийся при лазерном пиролизе изобутана, по своей природе близок к толинам, формирующимся в космосе из простейших углеводородов под действием солнечного излучения. Его термическая обработка при температуре до 500°C в вакууме приводит, согласно РФЭС, к формированию алмазоподобной структуры, состоящей по данным ЭМ из сферических наночастиц диаметром 7 нм. Обработка слоя толинов лазерным излучением с длиной волны 1064 нм создает согласно спектрам КРСи РФЭС графеноподобную структуру, демонстрирующую в ЭМ морфологию «смятого листа».

Исследование взаимодействия молекул фуллерена с азотсодержащим растворителем

Титова А.В.^{1,2}, Сергеев А.А.^{1,2}, Седов В.П.¹, Орлова Д.Н.¹, Борисенкова А.А.^{1,2},
Лютова Ж.Б.^{1,2}, Суясова М.В.^{1,3}

1. Курчатовский институт – ПИЯФ, Гатчина, Россия

2. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

3. СПбГУ ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

Фуллерены и эндометаллофуллерены на сегодняшний день являются перспективными наноматериалами, используемыми в промышленности, медицине, фармацевтике и даже в народном хозяйстве. Поэтому тема разработки производительного метода получения и выделения фуллеренов из фуллерен-содержащего конденсата (сажи) является актуальной на сегодняшний день.

Экстракция раствором о-ксилола позволяет извлечь из сажи около 10% фуллеренов. Для увеличения количества выделяемых молекул фуллерена используют азот-содержащие растворители. Существует ряд работ, где для выделения фуллеренов из сажи применяется раствор диметилформамида (ДМФА) [1-3]. Как полярный растворитель ДМФА может применяться для экстракции эндометаллофуллеренов (ЭМФ).

Целью нашей работы являлось спектрометрическое изучение продуктов взаимодействия молекул фуллерена C_{60} с ДМФА.

Нами была проведена серия экспериментов, при которых проводили растворение молекул фуллерена C_{60} (чистотой 99.99%) в растворе ДМФА при температурах: 70, 100, 120 и 153 °С (температуре кипения ДМФА). Полученный раствор упаривали досуха, подвергали вакуумной сушке и анализировали при помощи ИК, КР и УФ-Вид спектроскопии. Методом термической оценки числа заместителей было оценено количество присоединенных диметилформамидных групп. Полученные результаты обсуждаются.

1. Арапов О. В. и др. Экстракционные равновесия в системах фуллерен C_{60} -фуллерен- C_{70} -растворитель //Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – №. 1. – С. 39-45.;
2. Кескинов В. А. и др. Фазовые равновесия в системе фуллерен C_{60} фуллерен C_{70} гексан о-ксилол диметилформамид //Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – №. 3. – С. 407-409.;
3. Bubnov V. P. et al. Endohedral metallofullerenes: a convenient gram-scale preparation //Chemistry of materials. – 2002. – Т. 14. – №. 3. – С. 1004-1008.

Механизм реакции водорода с адсорбированным кислородом на поверхности наночастиц In_2O_3

Курмангалеев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И.
ФИЦХФ РАН, Москва

Квантово-химическими методами изучен механизм сенсорного отклика к водороду на поверхности наночастицы $\text{In}_2\text{O}_3(011)$. Как известно, в процессе синтеза или внешнего воздействия на поверхности In_2O_3 образуются дефекты. В исследуемом нами случае дефектом является поверхностная нейтральная кислородная вакансия. Молекула кислорода встраивается в эту вакансию, и являясь акцептором электронов понижает проводимость слоя оксида индия. Энергия адсорбции O_2 , которая в данном случае является безактивационным процессом, на различные поверхностные кислородные вакансии в нейтральном зарядовом состоянии варьируется от -0.52 эВ до -1.75 эВ (экзотермическая реакция). Далее H_2 вступает в реакцию с адсорбированной O_2 , что приводит к образованию молекулы воды над поверхностью In_2O_3 (энергия активации этой реакции 0.93 эВ), при этом поверхность вновь становится стехиометрической.

Расчеты показали, что энергия адсорбции H_2O в результате связывания с катионом стехиометрической поверхности равна -1.09 эВ (экзотермическая реакция). В тоже время, энергия диссоциативной адсорбции H_2O с образованием ОН-группы на катионе и гидроксильной группы, в которой атом кислорода является кислородом решетки In_2O_3 равна -0.9 эВ (экзотермическая реакция).

Показано также, что адсорбция атомарного кислорода на стехиометрической поверхности $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ является экзотермическим процессом. Энергия адсорбции O равна -2.44 эВ, тогда как теоретическое значение энергии связи в свободной молекуле кислорода -5.12 эВ. При этом расчёт зарядовой плотности по методу Бадера показывает, что адатом кислорода является акцептором электронной плотности.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете QuantumEspresso, с использованием обменно-корреляционного функционала PBE+U (поправка Хаббарда $U_{\text{eff}} = 7$ эВ), метода присоединенных плоских волн (PAW) и поправки Гримме к взаимодействиям Ван-дер-Ваальса (DFT-D3). Поверхность $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ моделировалась суперячейкой (1×1) . Каждая ячейка содержала четыре атомарных слоя, два нижних слоя фиксировались. Вводился вакуумный промежуток размером 12 Å по обе стороны от пластины. Энергия обрезки плоских волн принималась равной 680 эВ, а сетка k -точек по методу Монкхорста – Пака имела размерность $3 \times 3 \times 1$.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 22-19-00037.

Синтез композитных материалов на основе фосфорилированной целлюлозы и диоксида церия

Тронеv И.В., Баранчиков А.Е., Каменева С.В., Иванов В.К.
ИОНХ РАН, Москва

Целлюлоза – не токсичный биополимер, который поддается химической модификации. Примером такой модификации может служить фосфорилирование – введение фосфатных групп в мономеры целлюлозы. Модифицированная целлюлоза способна эффективно адсорбировать на своей поверхности катионы металлов и неорганические частицы за счёт образования водородных связей и электростатического взаимодействия. Фосфорилированная целлюлоза может образовывать стабильные водные дисперсии, плёнки, гели и аэрогели. Так, она является перспективной матрицей для создания биосовместимых гибридных материалов, модифицированных неорганическими наночастицами, для биомедицинских применений.

Наноразмерный диоксид церия проявляет антиоксидантные и ферментоподобные свойства: он демонстрирует каталазоподобную и супероксиддисмутаза-подобную активность, а также может быть стабилизирован на поверхности модифицированной целлюлозы.

В ходе данной работы микрокристаллическая целлюлоза была профосфорилирована в системе $P_2O_5 - Et_3PO_4 - H_3PO_4 - IsoAmylOH$ так, что количество фосфатных групп на глюкопиранозное кольцо целлюлозы близко к 1. В ходе гидротермального синтеза из $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ получены ультрамелкие частицы диоксида церия (4 нм) с кубической ячейкой типа флюорита.

Пленки и дисперсии композита были получены смешением дисперсии фосфорилированной целлюлозы и золя CeO_2 . Аэрогели композита были впервые получены при смешении упомянутых компонентов и добавлении поливинилового спирта. Далее проводили замену растворителя и алкогели высушивались в сверхкритическом CO_2 . Пленки и Аэрогели композита хорошо впитывают воду, при этом CeO_2 из них не вымывается.

Антиоксидантные свойства композитов были исследованы хемилюминесцентным методом в системе генерации свободных радикалов молекулами 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлоридом и люминесцирующим агентом люминолом. Антиоксидантные емкости были сопоставлены с оными коммерчески доступного антиоксиданта мексидола. Выявлено, что полученные композиты являются антиоксидантами пролонгированного действия, и антиоксидантная емкость CeO_2 в композите сопоставима с оной диоксида церия без стабилизатора и значительно превышает антиоксидантную емкость фосфорилированной целлюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-13-00416).

Расчет энтропии и свободной энергии в модели «жесткий ротатор – ангармонический осциллятор»

Туровцев В. В.
ТвГМУ, Тверь

К настоящему времени существует несколько хорошо разработанных методик теоретического определения энтальпии образования веществ в газовой фазе $\Delta_f H_{298}^0$. Однако устоявшегося и апробированного алгоритма расчёта энтропии и свободной энергии Гиббса на сегодняшний день нет. Широко применяемое гармоническое приближение (RRHO) даёт для них неприемлемую погрешность. В представленном докладе изложена методика применения модели «жесткий ротатор – ангармонический осциллятор» (RRAO) на примере расчёта термодинамических свойств оксокана (макроциклического простого эфира) в широком температурном интервале с учетом мольных долей ($\chi_i(T)$).

Структуры оксокана были сгенерированы в программе ADF и оптимизированы методом молмеханики в поле UFF. С учётом оптических изомеров было найдено 29 конформеров. Полученные структуры далее были оптимизированы в ADF методом M06/DZ2P 6d 10f, при этом их количество уменьшилось до 22, а порядок следования на энергетической диаграмме поменялся. Оценка мольных долей показала, что нужно учитывать не более 11 изомеров. Четыре конформера описываются группой симметрии C_1 (состоят из двух оптических изомеров), три конформера описываются точечной группой симметрии C_s (единственная структура).

Строение, полная электронная энергия E_{total} и частоты гармонических колебаний были получены в программе Gaussian 09 методами B3LYP/aug-cc-pvTZ, M06/6-311++g(3df,3pd), wB97x/6-311++g(3df,3pd), M06/aug-cc-pvQZ и wB97x/aug-cc-pvQZ, а также $\Delta_f H_{298}^0$ методами G3MP2, G4MP2, G4. Ангармонические частоты колебаний найдены методом VPT2 QFF.

Термодинамические свойства оксокана (энтальпия и свободная энергия Гиббса образования из простых веществ, энтропия и теплоемкость, энтальпия атомизации), найденные с учётом температурных зависимостей мольных долей $\chi_i(T)$ и энтропии смешения $S(T)_{mix}$, были вычислены в модели RRAO в интервале 298 – 1500 К методами M06/aug-cc-pvQZ 5d 7f и wB97x/aug-cc-pvQZ 5d 7f. Было показано, что содержание конформеров в веществе не соответствует порядку следования величин $\Delta_f H_{298}^0$; так последовательность первых конформеров по возрастанию $\Delta_f H_{298}^0$ есть III < II < I (нумерации дана согласно $\chi_i(T)$). Значения большинства свойства оксокана монотонно увеличиваются от 298 до 1500 К, но $\Delta_f H_{298}^0$ имеет минимум при примерно 900 К. Энтропия смешения $S(T)_{mix}$ лежит в интервале от 11,4 до 12,7 Дж·К⁻¹·mol⁻¹.

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

Сонотриболюминесцентный способ определения содержания ароматических соединений в нефтепродуктах

Тухбатуллин А.А., Галимов Д.И., Гареев Б.М., Тухбатуллина А.А., Василюк К.С., Шарипов Г.Л.

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

В настоящей работе сообщается о возможности применения сонотриболюминесценции (СТЛ, люминесценция, возникающая в ходе ультразвуковой обработки суспензий) для определения содержания ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы и некоторые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)) в различных жидкостях. Для исследования СТЛ в качестве основы суспензий использовали кристаллы неорганических солей лантанидов ($\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$) с интенсивным свечением во время механического воздействия на них [1], в качестве жидкой фазы использовали некоторые алканы (гептан, октан и нонан). В эту суспензию добавляли арены (бензол, его простейшие производные и полиядерные арены). Во время СТЛ суспензий, содержащие ароматические соединения, в спектрах регистрируются интенсивные полосы, соответствующие флуоресценции аренов: для бензола, толуола и ксилолов с максимумами при 270-290 нм; для ПАУ (нафталин, антрацен, терфенил и тетрацен) максимумы в основном видимой области [2-5]. Обнаружено, что интенсивная сонотриболюминесценция суспензий, содержащий в составе арен, наблюдается даже при небольших его концентрациях (0.05 об %). По кривым зависимости интенсивностей свечения, например, молекул п-ксилола и п-терфенила от их концентрации в октане во время ультразвукового воздействия на суспензии солей лантанидов, выявлен предел обнаружения ксилола ~ 1 ppm и п-терфенила ~ 2.5 ppm. Таким образом, результаты, полученные в данной работе можно использовать для разработки сонотриболюминесцентного способа определения ароматических соединений в смеси жидких углеводородов, с выявлением их количественного содержания в составе нефтепродуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20002

1. Sharipov G.L. et al. // Opt. Mater. 2016. V. 52. P. 44.
2. Tukhbatullin A.A. et al. // Ultrasonic. Sonochem. 2019, V.50, P. 251.
3. Tukhbatullin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 289. P. 110973.
4. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L. // Opt. Mater. 2020. V. 109. P. 110402.
5. Tukhbatullin A. A., Sharipov G. L. // Appl. Spectrosc. 2022. V. 76. P. 1216.

Исследование фотоокисления триклопира при фотолизе системы «цитратные комплексы железа - персульфат калия»

Тютерева Ю.Е.^{1,2}, Снытникова О.А.^{1,3}, Поздняков И.П.^{1,2}

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

Триклопир (3,5,6-трихлор-2-пириди尼локсиуксусная кислота, ТСП) - органическое соединение пиридиновой группы, используемое в качестве системного внескорневого гербицида и фунгицида. В связи с активным использованием в сельском хозяйстве, химической стабильностью и устойчивостью к биodeградации органические гербициды, представителем которых является ТСП, относятся к наиболее распространенным загрязнителям поверхностных вод. Известно, что фотохимические реакции играют важную роль в процессах трансформации и деградации гербицидов в окружающей среде. В связи с этим, исследование полноты фотodeградации данного соединения является важной задачей.

Персульфат калия и цитратные комплексы железа рассматриваются как фотоактивные добавки в водоочистке, так как при их возбуждении УФ светом происходит генерация окислительных $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4\cdot^-$ радикалов.

В работе определена эффективность фотохимического разложения ТСП методом стационарного (эксимерная лампа XeCl, 308 нм) фотолиза в сочетании с ВЭЖХ и ТОС.

В ходе работы получены данные о глубине фотолиза ТСП и о влиянии на это популярных добавок: персульфата калия и цитратных комплексов железа. Показано, что добавление персульфата ускоряет полное разложение загрязнителя, сочетание персульфата и комплексов железа незначительно ускоряют разложение по сравнению с добавлением только персульфата, в отсутствие добавок для разложения ТСП требуется значительно больше времени. Показано, что добавки оказывают влияние на остаточное содержание органического углерода в растворе. Полученные данные важны для понимания эффективности ТСП под действием УФ облучения в процессах водоочистки с применением вышеуказанных добавок.

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

Особенности получения синтез-газа, высокоочищенного водорода и широкой гаммы востребованных мономеров в каталитических мембранных реакторах на основе пористых керамических конвертеров

Федотов А.С.¹, Грачев Д.Ю.¹, Капустин Р.Д.², Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. ИСМАН, Черноголовка

В настоящее время всё более востребованным становятся экологичные энергоносители с пониженной парниковой нагрузкой на окружающую среду и важные продукты основного органического синтеза, получаемые из широкой гаммы углеводородного сырья, включая переработанное. В связи с этим во многих ведущих научно-исследовательских центрах мира особое внимание уделяется созданию эффективных способов производства синтез-газа, очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать мембранно-каталитические процессы каталитической конверсии и дегидрирования, осуществляемые в каналах оригинальных пористых керамических каталитических конвертеров. Получение этих конвертеров стало возможным с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических материалов и их модификации плёночными каталитическими покрытиями, состоящими из плотноупакованных наноразмерных активных частиц. В основе данной технологии лежит комбинация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода. Этот приём позволяет на порядки уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами. В результате за счёт заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора. Кроме того, предусмотрена возможность совмещения стадии химического превращения реагентов со стадией селективного извлечения высокоочищенного водорода на палладийсодержащей мембране. Таким образом, каталитические мембранные реакторы на основе пористых керамических конвертеров представляют собой многообещающую перспективу практического применения как для компактных электрогенераторов, так и в малогабаритных тиражируемых кассетных реакторах.

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

Кластерная структура спиртов и ее влияние на флуоресцентные свойства донорно-акцепторных диад в растворах

Феськов С.В.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Исследования флуоресцентных свойств красителей на основе акридин-диона в жидкостях показывают, что тушение флуоресценции этих молекул обусловлено безызлучательной деактивацией возбужденного состояния флуорофора при взаимодействии со средой [1]. Детальные механизмы тушения в этих системах не известны, однако некоторые экспериментальные данные позволяют предположить, что ключевую роль здесь играет образование водородных связей между протонным растворителем и флуорофором после его фотовозбуждения (механизм HBIND [2]). Особый интерес в этой связи представляют исследования квантового выхода флуоресценции в смесях метанола и диметилформамида, где метанол выступает в качестве тушителя (образует Н-связи с флуорофором), а диметилформамид – в роли инертного компонента. Заметное тушение в таких смесях наблюдается только при высоких концентрациях метанола, $[\text{MeOH}] > 9$ моль/л, что не укладывается в традиционные представления о динамическом тушении флуоресценции в жидкостях [3].

В данной работе анализируются физические механизмы наблюдаемых явлений и возможные причины нелинейной (пороговой) зависимости эффективности тушения от концентрации тушителя. Предлагается математическая модель нестационарной флуоресценции электрон-донорно-акцепторной диады, учитывающая тушение по механизму HBIND при взаимодействии с метанольными кластерами. Модель принимает во внимание как статический, так и динамический компоненты тушения, учитывает влияние апротонного растворителя (ДМФ) на кластеризацию метанола, эффекты кооперативности для водородных связей в спиртах. Предложенная модель демонстрирует хорошее качественное и количественное согласие с результатами экспериментов. В работе обсуждаются перспективы использования донорно-акцепторных диад на основе акридин-диона в качестве инструментов исследования кластерной структуры спиртов и других протонных растворителей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>).

- [1] S.L. Bondarev, T.F. Raichenok, S.A. Tikhomirov *et al* // *J. Phys. Chem. B*. 125 (2021) 8117.
- [2] B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski *et al* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 15624
- [3] S.V. Feskov, S.L. Bondarev, T.F. Raichenok *et al* // *J. Mol. Liq.* (2023) (in press)

Теория Ландау и самосборка сферических нанокластеров и наночастиц с кубической симметрией

Чалин Д.В., Рошаль С.Б.

Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

Сферические нанокластеры и наночастицы являются перспективными материалами ввиду большого множества потенциальных применений, начиная от использования в качестве катализаторов, различного рода нано контейнеров и молекулярных датчиков и заканчивая применениями в биомедицине и направленном транспорте лекарственных веществ. В докладе развивается феноменологическая теория кристаллизации сферических структур с кубической симметрией O или O_h . В рамках данной теории предлагается метод, основанный на построении неприводимых кубических функций плотности, позволяющий прогнозировать положение структурных единиц в сферических нанообъектах. Предлагаемая теория объясняет структуры простейших известных металлических нанокластеров, некоторых металлоорганических полиэдров и мембранных белковых полиэдрических наночастиц, а также предсказывает более сложные хиральные сферические структуры и ахиральные упаковки, характеризующиеся геометрией полуправильных многогранников.

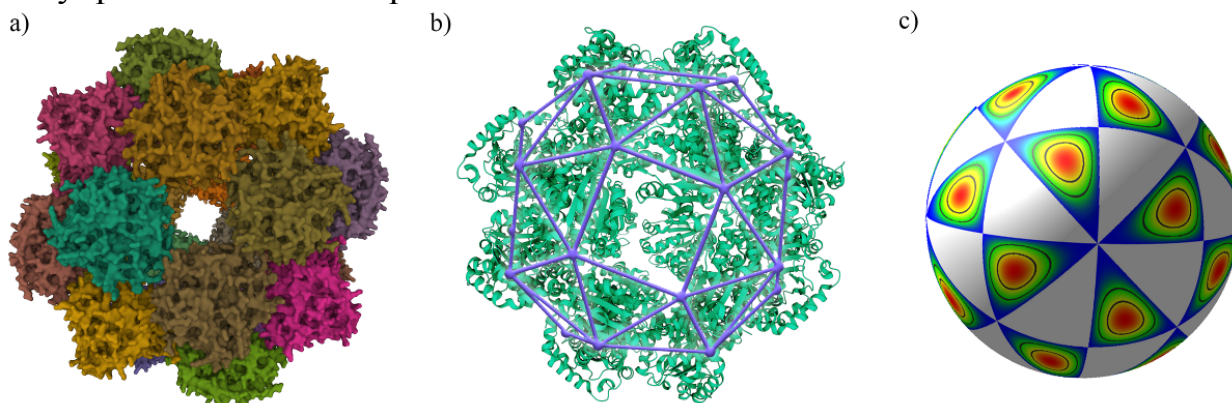


Рис. 1 (a-b) Модель нанокластера, состоящего из 24х белков α -ТТР, с наложенным курносым кубом (с) Волна плотности, соответствующая данной упаковке.

В докладе также обсуждается связь между построенными неприводимыми кубическими функциями и сферическими решетками, полученными отображением плоского гексагонального порядка на сферическую поверхность с помощью развертки октаэдра.

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

1. Chalin, D. V., & Rochal, S. B. (2023). Landau theory and self-assembly of spherical nanoclusters and nanoparticles with octahedral symmetry. *Physical Review B*, 107(2), 024102.

Эффект Фарадея на линии гидроксильного радикала в области первого обертона

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

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Опробована методика время-разрешенного детектирования гидроксильного радикала с использованием перестраиваемого полупроводникового диодного лазера, работающего в области первого колебательного обертона. Излучение лазера практически монохроматическое, что позволяет производить как спектральные, так и кинетические измерения.

Гидроксильные радикалы ОН получали в фотохимической реакции в смеси озона и паров воды. После инициирования фотохимической реакции импульсом УФ-лазера (Nd-YAG 266 nm) концентрация ОН контролировалась по поглощению на 1434 нм. Чувствительность методики по поглощению составляет около 10^{12} см⁻³ при быстродействии 10^{-6} сек. Эксперименты проводились на наиболее интенсивной линии колебательно-вращательного спектра Q(3/2) электронного терма ²П_{3/2}. Было измерено столкновительное уширение линии поглощения ОН. Это дало возможность вычислить сечения поглощения на линии Q(3/2) для различных давлений, что необходимо для количественного определения абсолютных концентраций радикалов.

Более высокую чувствительность можно получить используя эффект поворота плоскости поляризации в продольном магнитном поле. Проведен расчет эффекта поворота для различных линий колебательно-вращательного спектра ОН и показано, что наибольшей чувствительностью к магнитному полю обладает линия Q(3/2). Рассчитаны спектры поглощения в магнитном поле для доплеровского контура линии и для функции Фойгта. Определены оптимальные магнитные поля для различных условий.

Экспериментально эффект поворота поляризации в магнитном поле изучался с помощью двух скрещенных поляризаторов. Было установлено, что угол поворота пропорционален концентрации ОН и меняет знак при изменении направления магнитного поля. Опробована методика накопления время-разрешенного сигнала с быстрым переключением направления магнитного поля, которая позволяет избавиться мешающих сигналов. Чувствительность метода оказалась на порядок выше, чем методики по поглощению. Была определена константа скорости реакции гидроксильного радикала с молекулами диметилсульфида.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ грант №19-73-20060.

Конверсия этанола в компоненты топлив и продукты нефтехимии на цеолитных катализаторах

Чистяков А.В., Багдатов Р.А, Манекина А.В., 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 основных 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 М - Cu, Ni, Pd в катализатор состава Au-M/MFI/ Al_2O_3 повышает стабильность его работы.

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 РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-53-12006.

Современные подходы к созданию материалов с низкой отражающей способностью.

Шаповалова О.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Низкого коэффициента отражения поверхности можно добиться за счет сочетания применения адсорбирующих его материалов, создания конусов, отверстий или полостей на поверхности, больших по сравнению с длиной волны света, организации поверхностного рассеяния и оптических помех. Включение поглощающих материалов, таких как углеродные наноматериалы, в краски и красители – это один из способов создания черной поверхности.

Углеродные нанотрубки (УНТ) предложены в качестве светопоглощающего материала с низким отражением. УНТ – это тип наноструктур, обладающих уникальными механическими, электрическими и оптическими свойствами.

Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) зарекомендовали себя как материал с низким отражением в видимом и инфракрасном диапазонах.

В работе представлено исследование оптических свойств ВОУНТ, обладающих низким отражением в видимой и инфракрасной областях спектра в широком диапазоне углов падения и отражение света (рисунок 1А).

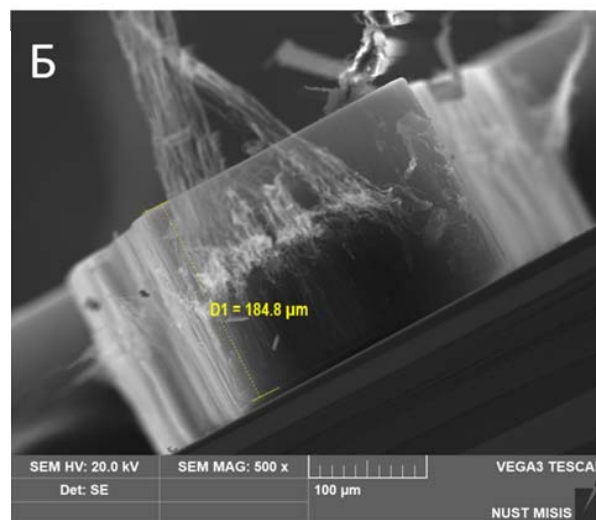
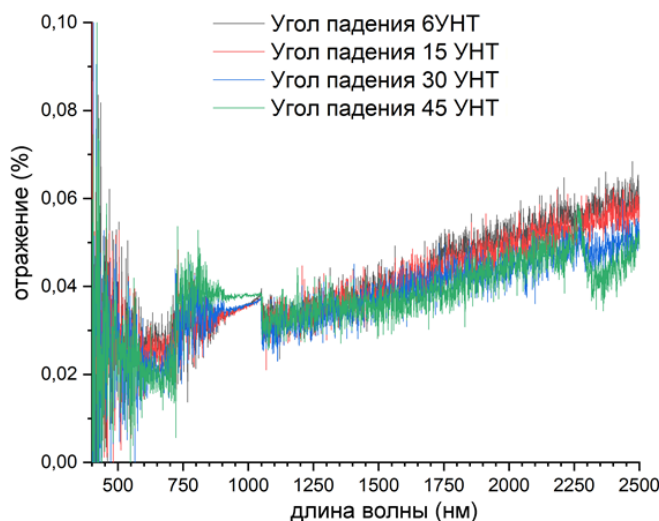


Рисунок 1 – А) спектр отражения УНТ при углах 6, 15, 30 и 45 градусов;
Б) изображение электронной микроскопии УНТ торцевое сечение высота леса 184 мкм

Толщина углеродного слоя составляет 184 мкм (рисунок 2Б) и формируется методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) на каталитической подложке. Катализатором роста ВОУНТ является слой железа на поверхности подложки-носителя. Плотность массива ВОУНТ позволяет образовывать самоорганизующееся полотно из массива углеродных нитей за счет ван-дер-ваальсовых связей.

Скрининг сокристаллов кардиоваскулярного карведилола

Шарапова А.В.¹, Ольхович М.В.¹, Липатова Л.С.²

1. ИХР РАН им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

2. ИГХТУ, г. Иваново

Карведилол (CVD) является одним из самых эффективных препаратов из класса β -адреноблокаторов, применяемых в настоящее время при лечении сердечно-сосудистых заболеваний. Существенным недостатком CVD является плохая водная растворимость и медленная скорость растворения, что снижает терапевтический эффект и требует введения больших пероральных доз. Поэтому задача улучшения растворимости CVD находится в фокусе интересов современных ученых и решается с использованием различных подходов. Одним из перспективных решений этой проблемы является сокристаллизация, позволяющая проводить оптимизацию физико-химических характеристик исследуемого соединения: растворимость, скорость растворения, стабильность, гигроскопичность и др., за счет введения второго компонента - коформера. Сокристалл представляет собой многокомпонентный молекулярный кристалл, образованный двумя или более нейтральными молекулярными компонентами, которые находятся в сокристалле в определенном стехиометрическом соотношении и связаны между собой посредством сильных водородных связей.

Цель настоящей работы заключалась в проведении скрининга и изучении процесса сокристаллизации карведилола с различными коформерами, включенными в список GRAS (Generally Recognized As Safe). Скрининг сокристаллов осуществлялся методами перемолла с добавлением растворителя, сонификации и медленной кристаллизации из раствора с вариацией стехиометрического состава компонентов. Полученные образцы анализировались методами порошковой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Критерием положительного результата скрининга сокристаллов карведилола являлось появление на дифрактограммах и ДСК-кривых новых пиков, не характерных для индивидуальных компонентов.

В результате скрининговых экспериментов были идентифицированы новые твердые фазы CVD с 2- и 4-гидроксибензамидами. В соответствии с требованиями фармакопеи, кинетическая растворимость полученных сокристаллов была исследована при 37 °С в буферном растворе pH 7.4, моделирующем среду плазмы крови. Обнаружено, что сокристаллы CVD+2-гидроксибензамид и CVD+4-гидроксибензамид демонстрируют улучшение растворимости в 638 и 234 раза, соответственно.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 23-23-00193).

Прецизионное моделирование электронной структуры лантанидсодержащих кристаллов: галогениды иттербия

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

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

В лаборатории квантовой химии разработан комбинированный метод моделирования электронной структуры материалов с использованием «подстраиваемых под соединение» псевдопотенциалов (compound-tunable pseudopotentials, CTPP) и потенциалов внедрения (compound-tunable embedding potential, CTEP) [1-3]. Построение CTEP для заданного фрагмента кристалла осуществляется в три этапа. На первом этапе программой CRYSTAL проводится расчет идеального кристалла с периодическими граничными условиями. На втором этапе программой CRYSTAL также строятся короткодействующие large-core CTPPs для заданного кристалла. На третьем этапе выполняются кластерные расчеты фрагмента кристалла, и строится дальнедействующий кулоновский потенциал окружения как часть CTEP: вырезается фрагмент кристалла «минимально-достаточного» размера (тяжелый атом и его окружение), в пределах которого электронная плотность должна воспроизводиться с высокой точностью; атомы ближнего окружения фрагмента кристалла описываются точечными зарядами и CTPPs (т.е. «псевдоатомами»), чтобы учесть влияние на заданный фрагмент уже «всего кристалла» за вычетом атомов фрагмента. Отметим, что вся система с учетом псевдоатомов в целом электронейтральна.

С помощью этого комбинированного метода исследованы кристаллы с ионно-ковалентным типом связи и атомом лантаноида в периодической структуре (YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3).

Независимым критерием проверки точности воспроизведения электронной плотности фрагмента кристалла был выбран анализ такого локализованного на атоме Yb свойства, как химических сдвиг линий рентгеновских эмиссионных спектров (ХС РЭС). Полученные результаты ХС РЭС показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

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

1. Lomachuk Yu.V. *et al.* PCCP. 2020. 22. 17922-17931.
2. Maltsev D.A. *et al.* PRB. 2021. 103. 205105.
3. Shakhova V.M. *et al.* PCCP. 2022. 24. 19333-19345.

Увеличение прочности при сдвиге на границе матрица/волокно при обработке поверхности арамидного волокна модифицированными углеродными нанотрубками

Шебанов М.С.¹, Иванов В.Б.¹, Бова В.Г.², Шиянова Л.Б.²

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. АО НПП «Термотекс», Хотьково

Одной из важнейших характеристик композитного материала (КМ) является предел прочности матрицы при сдвиге на границе с волокном (τ). В работе [1] была представлена методика определения этой величины по результатам измерений прочности единичных филаментов, нити и микропластика. Эта методика использована в данной работе для расчета τ для микропластика на основе параарамидного волокна Русар С и волокна Русар С с нанесенными на поверхность углеродными нанотрубками (УНТ) марки Таунит в композиции на основе эпоксидной смолы КДА.

Предварительно было показано соблюдение необходимого условия: применимость распределения Вейбула для прочности комплексной нити.

Рассчитанные значения τ для волокна без обработки волокна УНТ и после обработки составили 72,9 МПа и 122,0 МПа соответственно. Таким образом, показана потенциальная возможность упрочнения КМ за счет модификации волокна при обработке его УНТ.

[1] M. S. Shebanov, et al. // Fibre Chemistry. – 2022. – Т.54. – №. 4. – С. 240-242.

Полимерные мембраны на основе PVdF-HFP и протонных ионных жидкостей

Шмуклер Л.Э.¹, Стельмах Н.М.^{1,2}

1. ИХР РАН, г. Иваново

2. ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново

Одним из инновационных направлений в области развития альтернативных источников энергии является разработка топливных элементов на основе полимерных мембран, обладающих протонной проводимостью. Включение ионных жидкостей (ИЖ) в полимерные матрицы стало очень многообещающим подходом к улучшению ионной проводимости мембран, поскольку ИЖ могут действовать одновременно как пластификатор, ослабляя взаимодействие между полимерными цепями, и как материал, поставляющий ионы.

В настоящей работе методом отливки из растворов получены протонпроводящие мембраны на основе сополимера PVdF-HFP, допированного протонными ионными жидкостями мезилатом (DEA/OMs) и гидросульфатом (DEA/HSO₄) диэтиламмония с различным уровнем допирования.

Здесь представляются результаты исследования фазового поведения полученных полимерных мембран, их термической и электрохимической стабильности, а также удельной электропроводности.

Показано, что все мембраны термически стабильны до 290 – 300°C. Электропроводность мембран увеличивалась с ростом температуры, а также увеличением содержания ПИЖ в мембране, и достигла при 145°C величин 5.7 и 10.4 мСм·см⁻¹ для мембран с DEA/OMs и DEA/HSO₄, соответственно, при уровне допирования $9 \cdot 10^{-3}$ моль ПИЖ на 1 г PVdF-HFP. Установлено, что ширина электрохимического окна слабо зависит от температуры и количества ИЖ в мембране. Показано, что для полученных мембран происходит расширение электрохимического окна по сравнению с исходными солями примерно в 2 раза. Величина ЭХО полученных мембран составила порядка 4–5 В при 50 °C. Полученные результаты показали, что мембраны обладают свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве кандидатов для использования в среднетемпературных топливных ячейках, а дальнейшая возможная модификация данных мембран представляет несомненный интерес.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-23-01155.

Мультиэмиттерная хемилюминесценция, сопровождающая индуцированный Fe^{2+} распад модельного 1,2,4,5-тетраоксана

Сафаров Ф.Э., Шумаев В.Ю., Хурсан С.Л.
УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

Интерес к циклическим пероксидам обусловлен перспективами их применения в качестве противопаразитарных, противоопухолевых, антибактериальных и противогрибковых агентов [1]. Дело в том, что в отличие от антибиотиков и алкалоидов, толерантность патогенов к применяемым средствам лечения и борьбы выражена для циклических пероксидов менее резко. Синтетические 1,2,4,5-тетраоксаны могут быть получены из доступного сырья и применены в противомаларийной терапии. Для этого класса соединений характерен пролонгированный период выведения из организма; резистентность малярийного плазмодия к ним слабая, либо отсутствует. Это позволяют позиционировать циклические пероксиды при лечении малярии в качестве альтернативы традиционным препаратам, основанным на хинине и артемизинине.

В работе рассматривали индуцированный Fe^{2+} распад 3,6-диметил-3,6-бис(трифторметил)-1,2,4,5-тетраоксана, в результате которого образуются возбужденные продукты, что позволяет исследовать кинетические параметры процесса люминесцентным методом. Наблюдаемое в ходе протекания реакции свечение обусловлено возбужденными 1,1,1-трифторацетоном (соответствует распадающемуся тетраоксану), и биацетилем. Соотношение полос свечения зависит от условий протекания реакций, и обусловлено конкуренцией радикально-цепного и молекулярного каналов распада 1,2,4,5-тетраоксана. Данная информация отличается от существующих ранее представлений [2,3], согласно которым в системе Fe^{2+} /1,2,4,5-тетраоксан реализуется только молекулярный канал распада, приводящий к возбужденному 1,1,1-трифторацетону. Показано, что биацетил является продуктом радикально-цепного окисления, в то время как 1,1,1-трифторацетон образуется и по молекулярному каналу распада, и по радикально-цепному; вероятность реализации радикально-цепного канала, связанного с миграцией алкильного радикала выше так как процесс экзотермический.

Установлено, что продуктами распада модельного 1,2,4,5-тетраоксана в присутствии Fe^{2+} являются возбужденные кетон и биацетил.

1. Terent'ev, A. O.; Borisov, D. A.; Vil', V. A.; Dembitsky, V. M. Beilstein J. Org. Chem. 2014, 10, 34–114;
2. Kazakov D. V., Nazyrov T. I., Safarov F. E., Yaremenko I. A., Terent'ev A. O. Photochem. Photobiol. Sci., 2019, 18, 1130-1137;
3. Galimov D. I., Gazeeva D. R., Bulgakov R.G., Terent'ev A. O. Mendeleev Communications, 27, 4, 2017, 371-373.

Неадиабатическая ядерная динамика в низколежащих катионных состояниях изомеров дихлорэтилена: вибронное моделирование и расчёт спектров

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

1. ИГУ, Иркутск

2. ИрИХ СО РАН, Иркутск

Результаты недавних работ [1, 2] свидетельствуют о наличии в низших электронных состояниях катион-радикалов цис- и транс-1,2-дихлорэтилена вибронного взаимодействия, оказывающего заметное влияние на ядерную динамику. Признаки нарушения адиабатического приближения, обусловленные вибронным взаимодействием, хорошо видны в фотоэлектронных спектрах этих молекул, представляя собой, прежде всего, появление нерегулярной колебательной структуры соответствующих полос. Можно ожидать аналогичные вибронные взаимодействия в катион-радикале 1,1-дихлорэтилена, хоть и в несколько менее выраженной степени, что следует из более простой в данном случае структуры фотоэлектронного спектра. Поскольку в работах [1, 2] было проведено лишь предварительное моделирование вибронного взаимодействия, в результате которого оставался нерешённым ряд вопросов, касающихся, в частности, параметров использовавшихся гамильтонианов, а вибронное взаимодействие в катион-радикале 1,1-дихлорэтилена не изучалось вовсе, в данной работе была предпринята попытка систематического рассмотрения всех трёх молекул в рамках единого, более строгого подхода к вибронному моделированию и описанию ядерной динамики. Более конкретно, применялось приближение линейной вибронной связи для модельных гамильтонианов в диабатических электронных базисах [3]. Ядерная динамика исследована в рамках многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри. Полученные результаты позволяют сделать выводы относительно особенностей вибронного взаимодействия в рассматриваемых системах, объясняют динамику изменения заселённости взаимодействующих состояний, воспроизводят вибронную структуру фотоэлектронных полос и делают возможным её интерпретацию на качественном уровне.

Якимова Э.К. благодарит грант Иркутского государственного университета для молодых учёных № 091-23-315, Скитневская А.Д. и Трофимов А.Б. благодарят грант Министерства науки и высшего образования РФ No. FZZE–2020–0025

1. Trofimov A.B, Powis I, Menzies R.C. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V.149, N.7
2. Duran A.T., Powis I, Holland D.M.P. et al.// J. Chem. Phys. 2021. V.154, N.9
4. Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. // Adv. Chem. Phys. 1984, V.57, P.59

Эффективные полимерные биоразлагаемые абсорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Яхина А.Р., Жорина Л.А., Роговина С.З., Иорданский А.Л.
ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

Удаление ионов тяжелых металлов, попадающих в водоемы в виде промышленных отходов, является в настоящее время серьезной экологической проблемой. Процесс абсорбции считается одним из наиболее перспективных методов очистки сточных вод благодаря его низкой стоимости, доступности и экологичности. В данной работе разработаны тройные полимерные селективные абсорбенты на основе природных полиэфиров полилактида (ПЛА), полигидроксibuтирата (ПГБ) и полисахарида хитозана, обладающие хорошими сорбционными и механическими свойствами, а также способностью к биоразложению после окончания срока эксплуатации.

Для изучения теплофизических характеристик исходных полимеров, их смеси и последующей сорбции тяжелых металлов железа и хрома использовали методы ДСК и ТГА. Определены температуры и энтальпии фазовых переходов и рассчитана степень кристалличности образцов. При сравнении ДСК-кривых тройных композиций ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов (25:25:50) мас.% до и после абсорбции ионов металлов обнаружено значительное снижение степени кристалличности обоих полиэфиров, что, вероятно, связано с присутствием в растворе ионов железа и хрома, затрудняющих процесс кристаллизации полимеров. Установлено, что равновесие между сорбированной водой и ионами металлов обусловлено присутствием в композиции ионов металлов, которые активно сорбируются функциональными группами хитозана. Методами ТГА и ДСК показано, что хитозан, являясь гидрофильным полимером, образует системы водородных связей с молекулами воды, в результате чего происходит потеря массы относительно исходного образца и изменение энтальпии полимерной системы.

Сравнительное изучение абсорбционной способности композиции по отношению к ионам железа и хрома проводили методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С использованием модели Ленгмюра рассчитаны константы абсорбции металлов. Показано, что с увеличением концентрации солей в растворе происходит рост концентрации абсорбированных ионов. Экспонирование тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан в концентрированных водных растворах исследуемых электролитов приводит к морфологическим изменениям полимерной поверхности и к формированию фазы электролитов в виде дисперсных частиц, чья форма и распределение зависят от природы электролита.

Стендовые доклады

Реакция атомарного фтора с бензолом: теоретическое исследование

Адамсон С.О.¹, Харлампиди Д.Д.^{2,3}, Штыркова А.С.², Уманский С.Я.¹,
Морозов И.И.¹, Голубков М.Г.¹

1. ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

2. МПГУ, Москва

3. РУДН им. Патриса Лумумбы, Москва

В экспериментальных исследованиях показано, что взаимодействие бензола с атомами фтора сводится к отщеплению и замещению водорода в С-Н связи:



Для системы $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{F}$ проведены расчеты стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в приближении теории функционала плотности (функционал M08-NX) в базисе cc-pvtz с использованием пакета программ GAMESS US [1].

На основании результатов расчетов впервые предложен механизм фторирования бензола, подтверждающий возможность протекания реакций (1) и (2) (Рисунок 1). Теоретические оценки энтальпий реакций согласуются с экспериментальными значениями. Ошибка расчета ППЭ не превосходит ± 4.5 ккал/моль.

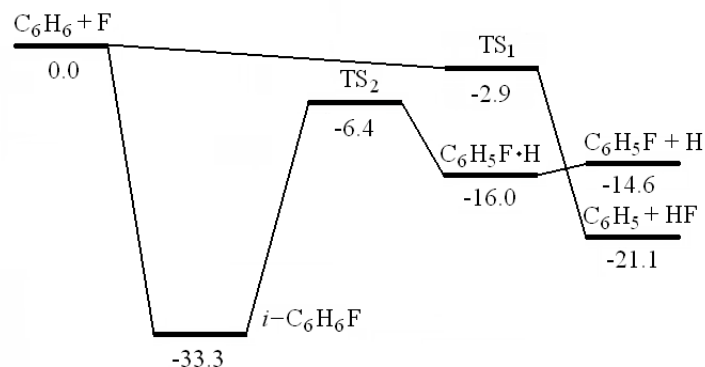


Рисунок 1. Реакции отрыва и замещения водорода в бензоле. Относительные энергии с поправками на энергии основных колебательных состояний приведены в ккал/моль

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 122040500060–4).

1. M.S. Gordon and M.W. Schmidt, in: *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, Eds. C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 1167-1189.

Сорбция тяжелых металлов на угле, полученном гидротермальной карбонизацией отходов маслоэкстракционного производства

Ананьева О.А., Мкртчян Э.С., Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Бураков А.Е.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

Загрязнение водных ресурсов тяжелыми металлами является довольно серьезной экологической проблемой. Тяжелые металлы 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 очистки водных сред от ионов тяжелых металлов является адсорбция, ввиду высокой скорости удаления, эффективности процесса избирательности и низкой экономической стоимости. Одними из перспективных сорбентов являются углеродные материалы.

В данной работе были проведены сорбционные исследования процесса удаления ионов тяжелых металлов углем, полученным методом гидротермальной карбонизации шрота подсолнечника (ГТК/К). Авторами разработана методика получения нанокompозита, заключающаяся в следующем. В автоклав загружаются предварительно измельченный шрот

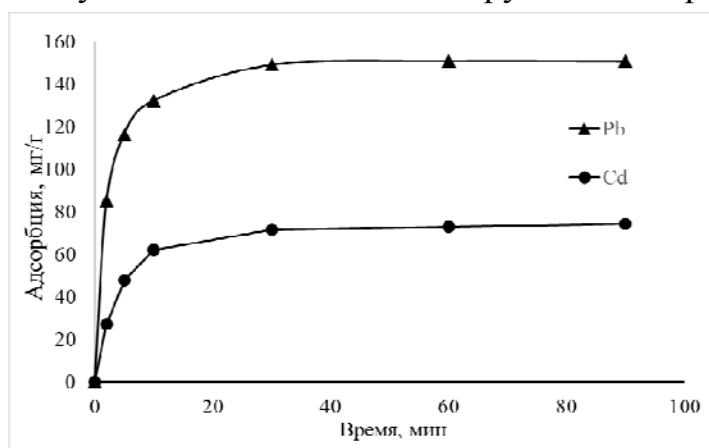


Рисунок 1. – Кинетика адсорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} материалом ГТК/К

подсолнечника и дистиллированная вода. Автоклав помещается в сушильный шкаф, нагретый до $180^{\circ}C$ и выдерживается в течение 12 часов. Далее смесь фильтруется и сушится до постоянной массы.

Карбонизация материала происходит в трубчатой печи в

инертной среде в 3 этапа путем нагревания и выдерживания образца при 150 , 500 и $700^{\circ}C$

ступенчато в течение часа при каждой из температур. Для оценки адсорбционной способности разработанного материала изучали процесс адсорбции ионов Cd^{2+} и ионов Pb^{2+} из модельных растворов с начальной концентрацией 100 мг/л.

В результате проведенных адсорбционных исследований было установлено, что адсорбционная емкость для данного материала по извлечению ионов Pb^{2+} составила $151,02$ мг/г при времени контакта 30 мин, по ионам Cd^{2+} – $74,2$ мг/г достигалась за 30 мин (рисунок 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Разработка гибридных соединений на основе фуллерена C₆₀ и катионных пептидов в качестве антимикробных средств

*Андреев С.М., Шершакова Н.Н., Турецкий Е.А., Шатилов А.А., Шатилова А.В.,
Галкина А. А., Хаитов М.Р.*

ФГБУ ГНЦ Институт иммунологии ФМБА России, Москва

Проблема устойчивости к противомикробным препаратам представляет собой глобальную угрозу для здоровья человечества. Их эффективность стремительно снижается, большинство из них являются модификациями старых препаратов, портфель клинических разработок новых противомикробных препаратов крайне мал. Другая проблема связана с низкой биодоступностью топических препаратов, многие имеют низкий терапевтический индекс. Известно, что катионные пептиды (КП) с амфифильной структурой в зависимости от ее особенностей обладают антивирусной и мембран-дестабилизирующей активностями, и поэтому привлекательны в отношении конструирования новых антимикробных средств. Представитель другого класса соединений, фуллерен C₆₀, примечателен в отношении его способности проникать через биологические мембраны и генерировать синглетный кислород при фотооблучении. Поэтому он может быть использован как активный и несущий элемент (платформа) для КП в дизайне новых антимикробных средств. В результате проведенных нами исследований синтезирована коллекция гибридных соединений в форме конъюгатов фуллерена C₆₀ с катионными дендримерными пептидами и изучена их антибактериальная активность. Аддукт фуллерена C₆₀ с L-лизинном (C₆₀-L-Lys), присоединенным по α-аминогруппе, и функционализированный малеимидной группой, выступает в качестве платформы, к которой можно присоединять пептиды различной структуры. Конъюгирование происходит за счет образования тиоэфирной связи между малеимидной группы и меркаптогруппой цистеина в составе КП. Реакция высокоселективная (клик-реакция) и пригодна для любых форм пептидов. Получены соединения с выраженной антибактериальной активностью. Ввиду новизны структуры вероятность быстрого развития устойчивости микроорганизмов довольно мала.

Синтез аддуктов фуллерена C₆₀ с аминокислотами в гомогенной апротонной среде

Андреев С.М., Турецкий Е.А., Шершакова Н.Н., Хаитов М.Р.
ФГБУ ГНЦ Институт иммунологии ФМБА России, Москва

Водорастворимые аминокислотные производные фуллерена C₆₀ аддукты проявляют противовирусную, антиоксидантную, противоопухолевую и адъювантной активности при довольно низкой токсичности. Описана их способность проникать через клеточные мембраны, гематоэнцефалический барьер, проявлять рост-стимулирующую активность у растений. Однако, существенной проблемой их синтеза является несовместимость компонентов реакции по растворимости, фуллерен для растворения требует апротонной неполярной среды, а аминокислоты – полярной или лучше водной среды. Вследствие гетерогенности реакционной системы существенно снижается скорость реакции и уменьшается выход целевого продукта, высокая температура, щелочная среда способствуют окислению и гидроксилированию фуллерена. Трансформация аминокислоты или пептида в триметилсилильные (ТМС) производные, осуществляемая N, O-бис-(триметилсилил)-ацетамидом, позволяет проводить синтез аддукта в апротонном растворителе или вообще без растворителя при комнатной температуре или при легком нагревании. ТМС-защита мгновенно удаляется водой, давая единственный побочный продукт – летучий гексаметилдисилоксан. Используя этот метод получены аддукты C₆₀ с лизином, аргинином, ε-аминокапроновой кислотой, метионином, цистеином, аланином, дипептидом Lys-Lys. Для однозначного присоединения при наличии нескольких аминогрупп в адденде, как в случае лизина и аргинина, необходимо блокировать «лишние» группы подходящими защитами. Для лизина – Boc-группа, для аргинина – Pbf- группа, обе, удаляемые трифторуксусной кислотой.

Конверсия углеводородов прямогонной дизельной фракции путем глубокого каталитического крекинга на цеолитных катализаторах

Атласов В.Р., Дементьев К.И.
ИНХС РАН, Москва

В настоящее время рынок дизельного топлива в России сталкивается с состоянием товарного профицита – производится его больше, чем потребляется и экспортируется суммарно. Проблема усугубляется ограничением поставок нефтепродуктов из России с одной стороны, и мировым курсом на декарбонизацию с другой стороны.

Выходом из данной ситуации может стать переработка дизельных фракций с получением продуктов высокой добавленной стоимостью в обход дорогостоящего процесса гидроочистки. В данной работе предлагается рассмотреть процесс глубокого каталитического крекинга как способ переработки дизельных фракций в ценные легкие олефины, растущие в цене из года в год.

Децилбензол и н-гексадекан были выбраны в качестве модельных углеводородов прямогонной дизельной фракции.

Эксперименты проводились на лабораторной установке SCT-MAT компании Grace Davison при следующих условиях: $T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K/C=3,6$, обратная массовая скорость – 84 ч^{-1} . Цеолитные катализаторы, использованные в работе – Y, Beta, ZSM-5 и их смеси в равных соотношениях.

При крекинге н-гексадекана наблюдается эффект синергетического взаимодействия катализаторов – выход легких олефинов при использовании смеси катализаторов больше, чем при их отдельном использовании. Низкий выход газов вследствие низкой конверсии н-гексадекана происходит из-за того, что доступ к активным кислотным центрам затруднен как размерами молекулы гексадекана, так и малым размером пор ZSM-5. Склонность катализаторов к аддитивной конверсии наблюдается при крекинге децилбензола, поскольку основная реакция – деалкилирование.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-30046П)

Морфология, электронная структура и локальная неоднородность адсорбционных свойств единичных наночастиц никеля

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

В работе методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) исследованы локальные адсорбционные свойства наночастиц никеля. Установлена корреляция между химическими свойствами массивных и наноразмерных частиц металла. Описано образование устойчивого адсорбционного комплекса Ni-O_{ads} на поверхности наночастиц. Показано, что различие в локальных адсорбционных свойствах обусловлено специфическим вкладом заряда наночастицы и деформации ее атомной решетки вблизи границы Ni-C . Вклад каждого фактора в образование химической связи Ni-O_{ads} может быть качественно описан в рамках модели хемосорбции Ньунса-Андерсона.

Наночастицы синтезировали методом пропитки на поверхности химически инертного высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с угловым разбросом осей c -кристаллитов 0.8° . В качестве прекурсора был использован водный раствор нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией металла 2.5 мг/л. Раствор прекурсора наносили на очищенную поверхность ВОПГ, предсталенную атомно-гладкими террасами $\text{C}(0001)$. После высыхания раствора образцы помещали в камеру СТМ, где их прокачивали в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 700 К в течение 28–30 ч. В результате воздействия O_2 (200 Л) на поверхности наночастиц образуется оксидный слой. Ширина запрещенной зоны образовавшегося оксида составляет 1,1–1,8 эВ, а его распределение по поверхности демонстрирует кольцевые закономерности. Оксид формируется только в области, максимально удаленной от границы раздела Ni-C , то есть в верхней части наночастицы. По периметру формируется область, где наночастица сохраняет прежнюю электронную структуру металлического типа.

Поскольку никель является переходным металлом, d -зона наночастиц никеля заполнена не полностью. Ее центр расположен близко к центру s -зоны, а разрыхляющие σ_{da}^* и σ_{sa}^* орбитали заполняются или опустошаются почти одновременно. Таким образом, энергия связи Ni-O_{ads} уменьшается за счет эффективного заполнения состояний d - и s -зон, вызванного избыточным электронным зарядом и сжатием атомной решетки наночастицы вблизи границы раздела Ni-C . Таким образом, образование стабильного комплекса Ni-O_{ads} происходит в верхней части наночастицы никеля, где вклад деформаций решетки отсутствует, а вклад отрицательного заряда недостаточен для предотвращения адсорбции.

Катионный эффект в формировании биологической активности гетерополисоединений

Балашов Е.М.¹, Ковалевский С.А.¹, Лопатина О.А.², Мезенцева М.В.²,
Далидчик Ф.И.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. НИЦ ЭиМ им. Н.Ф. Гамалеи, Москва

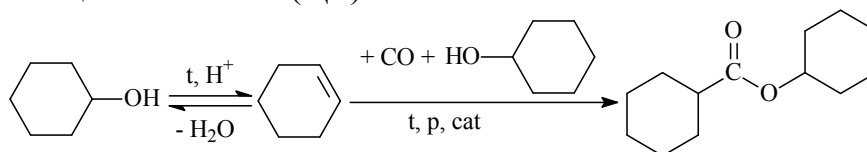
Лекарственная устойчивость патологических микроорганизмов (клеток и вирусов) — это глобальная и грозная проблема современности, диктующая необходимость постоянных поисков новых лекарственных, дезинфекционных и антисептических средств. Одно из современных направлений этих поисков предполагает применение соединений полиоксометаллатов (ПОМ), в частности, гетерополикислот (ГПК) [1]. Биологические свойства этих соединений — противовирусные, противораковые, антибактериальные и противодиабетические, допускают тонкую целевую подборку, которая чаще всего, осуществляется посредством вариаций элементного состава и строения (архитектуры) анионов. Возможности такой подборки могут быть расширены, если учесть, что многие биологические свойства ПОМ-соединений должны существенно зависеть от выбора состава и строения их катионов. Это предположение исходит из сложившейся сегодня представлений о распределениях многозарядных анионов ГПК вблизи и на поверхностях бислойных липидных мембран, суммарный заряд которых должен быть скомпенсирован зарядом адсорбированных катионов, и известной роли катионных каналов в кинетике мембранных процессов, определяющих биологические свойства вирусов и клеток. Оно находит подтверждение, если сравнить токсические, цитотоксические, противовирусные и противораковые свойства ГПК Кеггина ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$) и их простейших натриевых и калиевых солей ($\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ и $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$). Оценка результатов такого сравнения, использующего данные, полученные в *in-vitro* и *in-vivo* экспериментах, в которых были установлены значения цитотоксичности (IC_{50}), острой токсичности (DL_{50}), инфекционной (TCID_{50} , lg) и гемагглютинирующей (ГА) противовирусной активности применявшихся ПОМ (относительно штаммов гриппа А Н1N1и А Н3N2), приводят к выводу, что в ряде случаев активности солей ГПКК в разы превышают активности соответствующих им кислот. Анализ литературных данных, относящихся к противораковым свойствам ГПКК и их соединений, демонстрирует общность катионного эффекта — он может наблюдаться и в этом случае.

1. Aureliano M. // BioChem. 2022. V. 2. № 1. P. 8.

Влияние параметров совмещенного модельного процесса на основе циклогексанола и СО на скорость образования циклогексилциклогексанкарбоксилата

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 при получении фармсубстанций. Совмещенный в одном реакторе процесс его синтеза включал дегидратацию циклогексанола и алкоксикарбонилирование образующегося циклогексена (ЦГ):



В условиях однофакторного эксперимента было изучено влияние температуры, давления СО, концентрации циклогексанола, компонентов каталитической системы $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – XantPhos (дифосфиновый промотор) – CH_3SO_3H с добавкой CH_3SO_3Na (агент для связывания воды) на скорости образования ЦГЦГК и ЦГ в совмещенном модельном процессе. Анализ реакционной массы и идентификацию образца ЦГЦГК осуществляли методами ГЖХ, ЯМР 1H и хромато-масс-спектрометрии.

Зависимость скорости образования ЦГЦГК от концентрации XantPhos проходила через максимум. Скорость образования ЦГЦГК повышалась при увеличении концентрации CH_3SO_3H от 0 до 0,20 М. Повышение концентрации $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ вызывало увеличение скорости образования ЦГЦГК, стремящееся к постоянному значению, и снижение скорости образования ЦГ. Зависимости скоростей образования ЦГЦГК от давления СО и концентрации спирта проходили через максимумы при $P_{CO}=4,6$ МПа и $C(C_6H_{11}OH)=0,40-0,50$ М соответственно. Скорость образования ЦГ линейно возрастала по мере увеличения концентрации спирта. Повышение концентрации CH_3SO_3Na вызывало увеличение скоростей образования ЦГ и ЦГЦГК. В диапазоне температур 373–383 К скорость образования ЦГЦГК следовала зависимости Аррениуса. В то же время в диапазоне 373–388 К существенного изменения скорости образования ЦГ не зафиксировано. Объяснение установленным закономерностям дано на основании механизма дегидратации циклогексанола и гидридного механизма алкоксикарбонилирования алкенов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>. Авторы выражают благодарность специалистам МГУ им. М.В. Ломоносова за ЯМР-спектроскопию образца ЦГЦГК.

Совмещенный в одном реакторе процесс каталитического синтеза 2-гексилгептаноата из гексанола-2 и СО

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

Алкилгептаноаты представляют интерес для синтеза фармсубстанций, например гептаноата тестостерона. Сложные эфиры традиционно получают этерификацией карбоновых кислот спиртами, возможны также синтезы карбонилированием спиртов с использованием СО (катализаторы на основе Rh и Ir с добавками иодидов) или алкоксикарбонилированием ненасыщенных соединений (катализ Pd-фосфиновыми системами). Мы предлагаем альтернативный путь синтеза 2-гексилгептаноата на основе совмещенного гомогеннокаталитического процесса дегидратации гексанола-2 и изомеризационного алкоксикарбонилирования образующихся алкенов гексанола-2 и СО в присутствии системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ – XantPhos – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ с добавкой $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (агента для связывания воды). Дегидратация вторичных спиртов сопровождается образованием смеси алкенов. Системы Pd–XantPhos катализируют изомеризационное алкоксикарбонилирование, включающее миграцию интернальной связи $\text{C}=\text{C}$ в терминальное положение с последующим алкоксикарбонилированием [1]. Для анализа применяли ГХ и ЯМР ^1H .

В условиях однофакторного эксперимента было изучено влияние температуры, давления СО, концентрации гексанола-2 и компонентов каталитической системы на скорости образования сложных эфиров и алкенов в совмещенном процессе. В частности установлено, что зависимости скоростей образования 2-гексилгептаноата от давления СО, концентраций XantPhos и гексанола-2 проходили через максимумы. Наилучшее значение селективности по 2-гексилгептаноату составило 65 % при осуществлении совмещенного процесса в среде толуола. В синтезе 2-гексилгептаноата без использования растворителя получена общая конверсия гексанола-2 90 % за 39 ч, в том числе 58 % в сложные эфиры (*l:iso*=1,8:1), 12 % в непрореагировавшие гексены, 20 % в побочные продукты (простые эфиры). Объяснение установленным закономерностям дано на основании гидридного механизма алкоксикарбонилирования и реакций дезактивации катализатора. Для увеличения выхода целевого продукта планируется оптимизация совмещенного процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>. Авторы выражают благодарность специалистам МГУ им. М.В. Ломоносова за ЯМР-спектроскопию образцов сложных эфиров.

Литература

1. Rodriguez C.J., Foster D.F., Eastham G.R., Cole-Hamilton D.J. // Chem. Comm. 2004. P. 1720–1721.

Получение компонентов ценных продуктов нефтехимии и компонентов моторных топлив с помощью каталитической переработки полимерных отходов

Беденко С.П., Паланков Т.А., Кузнецов П.С., Дементьев К.И.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Декарбонизация современной экономики одна из основных повесток для современных исследований в области химии. Разработка альтернативных видов топлив на основе неископаемого сырья, водорода, применение ветряной и солнечной энергии безусловно позволяют добиться значительных успехов в этом вопросе, однако для полного решения проблемы необходим комплексный подход, предполагающий переработку отходов. Значительным потенциалом для переработки с точки зрения зеленой химии обладает полимерный мусор, который может быть использован в качестве сырьевой базы нефтехимии и полимерной промышленности.

Согласно результатам проведенных исследований, термическая деструкция полимерных отходов в легком или тяжелом (в зависимости от сырья и условий) газойлях каталитического крекинга позволяет получать исходные мономеры с высоким выходом (вплоть до 90%), однако значительная концентрация побочных продуктов деструкции, являющихся каталитическими ядами, ограничивает их применение в качестве полимеризационных мономеров без глубокой очистки. В то же время это обстоятельство не ограничивает возможность использования деполимеризованных мономеров в качестве сырья для различных процессов нефтехимии, в которых требования к каталитическим ядам не так строги.

В частности, на основе деполимеризованных полиэтилена, полипропилена и полистирола могут быть получены γ -ненасыщенные спирты и 4-замещенные-1,3-диоксаны, которые находят свое применение в качестве полупродуктов нефтехимической промышленности, так и тонкого органического синтеза. С точки зрения топливного назначения, высокой перспективой обладают 1-алкокси-1-фенилэтаны, сырьем для получения которых могут выступать продукты деполимеризации полистирола. Исследование эксплуатационных свойств 1-алкокси-1-фенилэтанов показали, что данные добавки к топливам обладают значительным потенциалом в качестве октанповышающих компонентов к бензиновым топливам. Непосредственная термокаталитическая переработка полистирола позволяет получать различные ароматических углеводороды (бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола), применение которых в промышленности связано как с дальнейшими переделами и получением крупнотоннажных продуктов (фенол, стирол, терефталевая кислота), так и непосредственным использованием в качестве компонентов моторных топлив и растворителей.

Электроформование керамического карбидокремниевое волокнистого материала из поликарбосиланов.

Белоусов С.И., Соколов М.А., Тенчурин Т.Х., Чвалун С.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Композиты SiC/SiC с карбидокремниевой матрицей, армированной волокнами SiC, применяют в различных технологических устройствах, где требуются материалы, способные работать в жестких условиях, таких как высокие температуры, окисляющие среды, радиационное облучение и высокие нагрузки (в космической и авиационной технике, атомных реакторах и т.п.). Впервые подобные материалы появились в 1970-х годах, когда Яджима произвел высокопрочные SiC - волокна [1,2]. Технология получения тонких керамических волокон основана на методе пиролиза полимерного прекурсора - поликарбосилана. Модификация прекурсора и совершенствование метода синтеза привело к созданию трёх поколений карбидкремниевых волокон [3]. Однако получение таким методом подобных материалов представляет собой сложную и дорогостоящую технологическую задачу.

В докладе представлены результаты получения карбидокремниевых матриц пиролизом волокнистых нетканых материалов, полученных методом электроформования из растворов поликарбосилана. Оптимизированы параметры электроформования и волокнообразующие свойства прядильных растворов (вязкость, концентрация, тип растворителя, напряженность электрического поля, объемный расход раствора). Для определения волокнообразующих свойств полимеров и их растворов исследовано реологическое поведение в широком температурном интервале. Полимерные и керамические волокна изучены методами электронной микроскопии, ИК спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

Предложенный способ получения карбидокремневых матриц технологически значительно проще и экономически выгоднее существующих методов.

[1]. Yajima S. et al. Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength // Nature – 1976. – V. 261, № 5562. P. 683–685.

[2]. Yajima S. et al. Synthesis of Continuous Sic Fibers with High Tensile Strength // Journal of the American Ceramic Society – 1976. – V. 59, № 7–8. P. 324–327.

[3]. Bunsell A. R., Piant A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers – J. Mater. Sci. 2006. T. 41. № 3. C. 823-839

Материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов, полученные из водных растений о. Сахалин

Бельмесов А.А.^{1,2}, Глухов А.А.^{1,2}, Цветков М.В.^{1,2}

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

Производство литий-ионных аккумуляторов растет с каждым годом. Из-за этого периодически возникают проблемы с доступностью сырья. Для решения данной проблемы ряд исследователей пытались использовать материалы, которые можно получить из возобновляемого сырья, например, кокосовой шелухи, банановой кожуры и тп. Водная флора острова Сахалин богата ламинарией, травой Зостера, анфельцией и тп. Причем эти растения в огромном количестве выбрасываются на берег после штормов, поэтому использование таких растений из штормовых выбросов перспективен, а материалы, которые можно получить из этих растений, и их свойства пока не описаны в литературе.

В работе был получен биоуголь из водных растений о. Сахалин (высшие водные растения, ламинария, трава Зостера, анфельция), собранных из штормовых выбросов. Получение боугля вели в инертной атмосфере при двух температурах - 500°C и 700°C. Полученный биоуголь был исследован следующими методами: сканирующей электронной микроскопией, элементным анализом, определена удельная площадь поверхности по низкотемпературной адсорбции азота. Из полученных биоуглей были собраны двухэлектродные ячейки монеточного типа 2032 с противозэлектродом из металлического лития. Измерения вели в гальваностатическом режиме на потенциостате Elins P-40X.

Показано, что биоуголь, полученный при 500 °C, содержит больше функциональных групп и обладает меньшей удельной площадью поверхности, чем биоуголь полученный при 700°C. По-видимому, это приводит к росту обратимой емкости у биоуглей, полученных при 700°C. Наилучшие образцы показывают обратимую емкость на уровне графита – традиционного материала отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена по теме Гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5 и №122012500156-1

Генерация электронно-возбужденных частиц в процессах “state” селективной рекомбинации

Бердинский В.Л. Арифуллин М.Р.
ОГУ, Оренбург

В экспериментах Е.Б. Гордона с сотр. [1,2] (стабилизации и накоплению свободных атомов при гелиевых температурах) наблюдалось появление электронно-возбужденных атомов N (2D) и O (1S) в процессах рекомбинации атомов, изначально находящихся в основном состоянии. Традиционные представления (возбуждение третьего атома за счет рекомбинации двух других) не способны объяснить эти эффекты. Поэтому для их объяснения предложена теория “state”-селективной рекомбинации. В результате такой реакции после “неудачных” попыток рекомбинации атомы выходят из контактного комплекса в электронно возбужденном состоянии. Кинетика “state”-селективной рекомбинации описывается уравнениями Неймана-Лиувилля для матрицы плотности атомов и их парных состояний аналогично кинетике спин-селективной рекомбинации свободных радикалов в органической химии [3,4].

1. Gordon. E.B. Condensation of impurities in liquid and solid helium// Low temperature physics. 2004 V. 30, № 10, P. 1009-1018.
2. Khmelenko V.V., Krushinskaya I.N., Boltnev R.E., Bykhalo I.B., Pelmenev A.A., Lee D.M. Dynamics of thermoluminescence spectra of impurity– helium condensates containing stabilized nitrogen and oxygen atoms// Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur, 2012, V. 38, No. 8, pp. 871–883
3. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике// УФН, 1988, Т. 155, № 1, С. 3–45.
4. Якунин И.Н., Бердинский В.Л. Химический эффект Зенона и его проявления// Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 1. С. 69–71.

Необычная куполообразная структура 3,5-ди-(*трет*-бутил)-2-оксиазобензола Pd(II) в кристалле и газовой фазе

Алдошин С. М., Ткачев В. В., Утенышев А. Н., Боженко К. В. Гуцев Л.Г.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

На основании РСА комплекса 3,5-дитретбутил-2-оксиазобензола с палладием (I) и аналогичного комплекса с никелем была установлена их необычная конформация в виде купола, вершину которого образует транс-плоский координационный узел. Мы предположили, что «купольность» комплекса может быть обусловлена стерическим фактором – объёмом и геометрией заместителя при атоме азота. Целью данной работы являлось подтверждение данного предположения и выяснение возможности существования комплекса I в газовой фазе с такой куполообразной геометрией. Для выяснения возможности управления ей по программе GAUSSIAN-09 [1] выполнены квантово-химические расчеты модельных соединений на основе комплекса I, полученных заменой фенильного заместителя при атоме азота на атом водорода, метил, этил и *трет*-бутил ($R = t\text{-Bu}$). В результате поиска оптимального приближения для таких расчетов был сделан вывод о том, что наиболее обоснованным для наших целей является приближение TPSSh/def2tzvp(Pd,Ni)/6-311G*(C,N,O,H). На основании расчетов было показано [2], что координационный узел комплексов с Pd и Ni имеет плоско-квадратное строение только в модельных соединениях с атомом водорода. При увеличении объема заместителя увеличивается «купольность» комплексов. Основным спиновым состоянием данных комплексов является синглет, за исключением комплексов с Ni для заместителей $R = t\text{-Bu}$. Таким образом, показано, что Pd- и Ni- комплексы имеют куполообразную структуру в кристалле и газовой фазе, формой которой можно управлять изменением размера заместителя.

Работа была выполнена в соответствии с государственным заданием для Института Проблем Химической Физики Российской Академии Наук № АААА-А19-119092390076-7.

1 Licence to Use Agreement: *Gaussian, Inc.*, 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492

2. В.В.Ткачев, К.В.Боженко, А.Н.Утенышев, С.М.Алдошин, Л.Г.Гуцев. Удивительный пример сохранения необычной куполообразной структуры 3,5-ди-(трет-бутил)-2-оксиазобензола Pd(II) в кристалле и газовой фазе // Известия Академии Наук, серия химическая 2021, №5, с. 847-856.

Сохранение кристаллической структуры 3,5-ди-(трет-бутил)-2-гидроксиазобензольного лиганда при образовании комплексов Ni(II) и Pd(II)

Алдошин С. М., Ткачев В. В., Утенышев А. Н., Боженко К. В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

Ранее было показано, что молекулы 3,5-ди-(трет-бутил)-2-оксиазобензола в комплексах с катионами Ni^{2+} (II) и Pd^{2+} (III) имеют «куполообразное» строение. При этом лиганды расположены по одну сторону плоского координационного узла за счёт перегибов металлохелатных циклов в одну сторону и образуют необычную "куполообразную" конформацию. Целью данной работы было исследование строения исходного лиганда - 3,5-ди-(трет-бутил)-2-гидроксиазобензола (I) и изучение возможного влияния его строения на структуру комплексов II и III.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что для I в свободном состоянии и в комплексах II и III реализуется одна и та же пространственная группа «R-3с» с близкими значениями параметров элементарной ячейки, одинаковым мотивом кристаллической структуры, и необычной конформацией координационного полиэдра II и III в виде «купола».

Для того, чтобы понять, насколько структура комплекса III и лиганда I зависят от кристаллического окружения, мы выполнили квантово-химические расчеты двух типов: по программе GAUSSIAN-09 [1] и по программе VASP [2]. По программе GAUSSIAN-09 в приближении TPSSH/6-311+G*(C, N, O, H) выполнена оптимизация геометрии изолированного лиганда I, взятого из комплекса III. В результате расчета получена геометрия, практически совпадающая с геометрией лиганда I в кристалле. Анализ молекулярного и кристаллического строения лиганда I и комплексов II и III показывает, что при образовании комплексов структура лиганда практически не изменяется. Подтверждением этому служат расчеты, проведенные по VASP 5.3.3. методом *in box*, то есть с учетом кристаллического окружения.

Далее был взят комплекс III, из которого удален ион Pd^{2+} , и проведена оптимизация геометрической структуры. В результате расчета была получена структура, в которой оба лиганда практически сохраняют свое расположение, как и в исходном кристалле I.

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют об определяющей роли кристаллической структуры лиганда I в образовании необычной кристаллической структуры его комплексов.

Эта работа была выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация «Институт Проблем Химической Физики Российской Академии Наук № AAAA-A19-119092390076-7»

1. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
2. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.

Стробоскопический эффект в фотохимических реакциях с участием халькогенидов Ge и Nb.

Борисенко Д.Н., Колесников Н.Н., Шмытько И.М.
ИФТТ РАН, г. Черноголовка

Развитие керамического метода синтеза в условиях значительной неоднородности исходной смеси, включающее активацию системы реагирующих веществ УФ излучением, привело в сильнонеравновесных условиях к получению дисперсных порошков GeNb_4Se_8 с высокой степенью однородности химического и фазового состава. При импульсном облучении реакционной зоны УФ излучением было обнаружено, что в ИК области спектра наблюдается вторичное излучение с частотой следования импульсов в два раза меньше, чем падающего УФ излучения. Наблюдение сигналов в форме меандра объясняется особенностью работы усилительного каскада в составе схемы регистрации сигналов. Возможное объяснение обнаруженного эффекта, его значение для керамического метода синтеза, свойства полученного материала и возможности практического применения обсуждаются в докладе.

Определение структуры образцов проводилось двумя методами: а) рентгеновской порошковой дифрактометрией с предварительным измельчением полученного материала; б) методом монокристаллической дифрактометрии пластинчатых микрокристаллов с целью определения параметров элементарной ячейки и качества кристалла. Оба метода показали одинаковые результаты по симметрии и параметрам ячейки: формульный вес – 2151,83; симметрия ячейки – гексагональная; параметры элементарной ячейки: $a=6,9250 \text{ \AA}$, $c=13,6228 \text{ \AA}$; $V=565,77 \text{ \AA}^3$; плотность – $6,315 \text{ g/cm}^3$; тип формулы – NO_4P_8 . Следует отметить, что для большинства соединений семейства «изоляторов Мотта» AM_4X_8 симметрия ячейки кубическая, в нашем случае получено соединение GeNb_4Se_8 с гексагональной симметрией ячейки и металлическим типом проводимости.

Авторы выражают благодарность О.Ф.Шахлевич за помощь в получении данных об элементном составе образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Спектральные и фотохимические свойства дипротонированных форм бис-стирилбензохинолиновой диады и соответствующего дибензохинолилциклобутана с нафтиленовым каркасом

Будыка М.Ф.¹, Ли В.М.¹, Поташова Н.И.¹, Гавришова Т.Н.¹,
Козловский В.И.², Сулименков И.В.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. Филиал ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН в г. Черноголовке

Исследованы фотофизические и фотохимические свойства протонированных форм бифотохромной диады D44N, содержащей два стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома, связанных с помощью фрагмента 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (NA), и циклобутана CB44N, полученного из D44N по реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Циклобутан содержит два вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя.

Показано, что протонирование атомов азота в диаде и циклобутане приводит к батохромным сдвигам спектров поглощения и батофлорным сдвигам спектров флуоресценции и диады, и циклобутана. В дипротонированной диаде квантовый выход реакции ФЦП уменьшается на порядок по сравнению с нейтральной диадой, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания положительно заряженных протонированных SBQ фотохромов. В дипротонированном циклобутане квантовый выход обратной реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП), наоборот, увеличивается примерно в два раза, вследствие отсутствия конкурентного процесса переноса энергии от BQ к NA, который ранее наблюдался в нейтральном циклобутане.

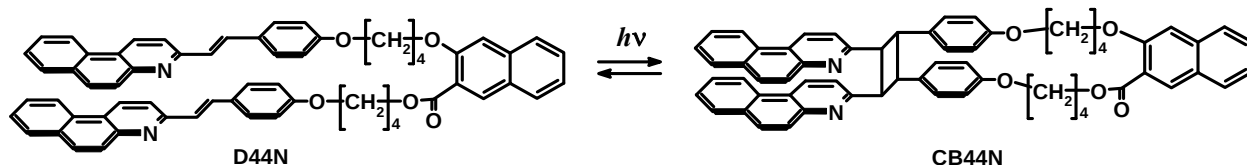


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диаде D44N с образованием циклобутана CB44N.

Работа выполнена по теме Государственных заданий № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 (синтез соединений) и 122040500059-8 (масс-спектральные исследования), спектральные и фотохимические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Спектральные и фотохимические свойства дипиренилциклобутана

Будыка М.Ф., Ли В.М., Гавришова Т.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства дипиренилциклобутана СВ с двумя вицинальными пиреновыми заместителями. Ранее было показано, что СВ является продуктом реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) ковалентно-связанной бифотохромной диады D, в которой два фотохрома – 2-[(2-(пирен-1-ил)этинил]-хинолина – соединены между собой "мостиком" из десяти метиленовых групп, схема 1.

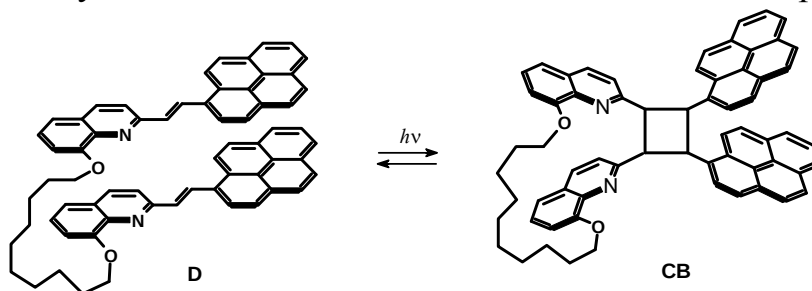


Схема 1. Образование циклобутана СВ в реакции ФЦП диады D.

Спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции СВ в сравнении со спектрами модельного 1-метилпирена МР свидетельствуют об отсутствии взаимодействия пиреновых заместителей в СВ как в основном, так и в возбужденном состоянии, рис. 1.

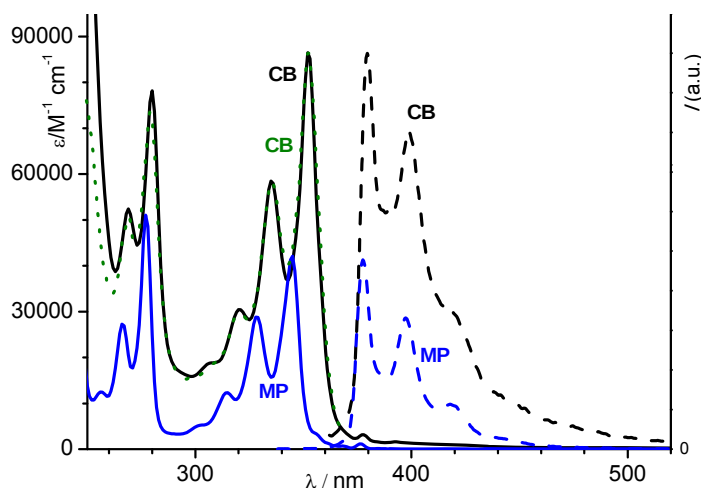


Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии) циклобутана СВ и 1-метилпирена МР; нормированные спектры флуоресценции (штриховые линии) СВ ($\lambda_{ex} = 352$ нм) и МР ($\lambda_{ex} = 328$ нм), спектр возбуждения флуоресценции (пунктирная линия) СВ ($\lambda_{obs} = 380$ нм).

При облучении циклобутана СВ в области поглощения пиреновых заместителей наблюдается реакция раскрытия циклобутанового кольца (ретро-ФЦП). Поскольку как диада, так и циклобутан являются люминофорами, фотохромная пара "D-СВ" может служить молекулярным фотопереклюкателем со считыванием сигнала по флуоресценции.

Работа выполнена по теме Государственного задания № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 (синтез соединений), спектральные и фотохимические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482).

Эффективный углеродный сорбент, синтезированный гидротермальной карбонизацией отходов рапса

Бураков А.Е., Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Ананьева О.А., Мкртчян Э.С.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов

Современное сельское хозяйство формирует огромное количество отходов растительного происхождения, которые потенциально являются важным инновационным ресурсом для получения разнообразной высокотехнологичной продукции. В частности, переработка соломы либо жмыха/шрота сельскохозяйственных культур в активные углеродные материалы, которые с успехом применяются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, – одно из возможных направлений использования отходов агропромышленного комплекса (АПК) для получения новых функциональных продуктов.

В данной работе в качестве сырья для получения высокоэффективного жидкофазного сорбента использован шрот рапса – стратегической культуры, применяемой в качестве корма для животных, продукта питания (рапсовое масло), а также как возобновляемое техническое сырье. Сорбционный материал синтезировали с использованием стадии гидротермальной карбонизации (ГТК) в течение 12 часов при температуре 180°C. Также для повышения сорбционной эффективности получаемого карбонизата образцы исходного подготовленного рапса модифицировали оксидом графена (ОГ) (1:3).

Сравнительные сорбционные исследования, выполненные для полученных ГТК-материалов (рапс и рапс/ОГ), а также угле-сырце из рапса (материал сравнения) на органическом синтетическом красителе (метиленовый синий) и «тяжелом» металле (свинец), представлены на рис. 1

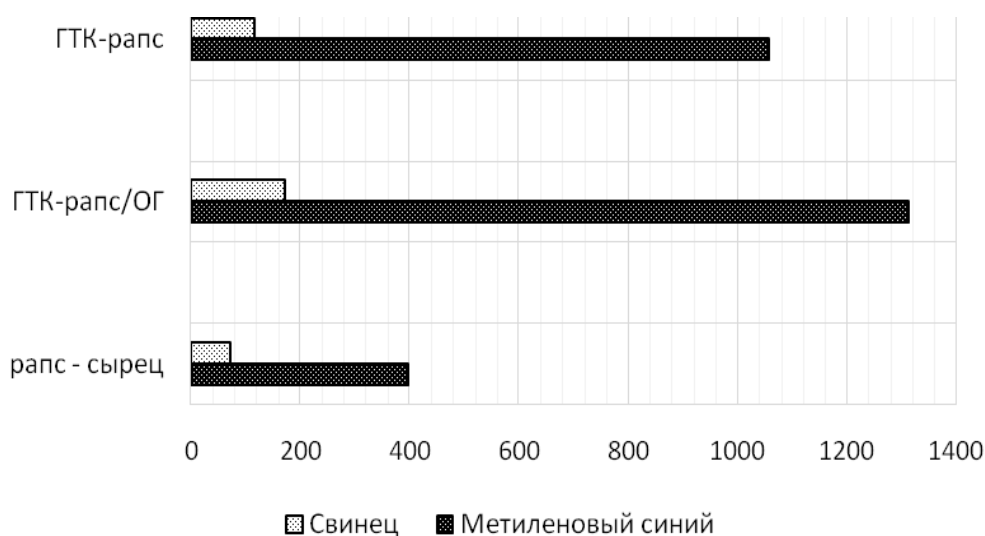


Рисунок 1 – Сорбционная емкость активных материалов из рапса по поллютантам различной химической природы

Гидротермальный синтез композита на основе растительного сырья, декорированного железом, для сорбции синтетических красителей

Буракова И.В., Бураков А.Е., Кузнецова Т.С., Яркин В.О., Ананьева О.А.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

На сегодняшний день актуальной является задача получения высокоэффективных и одновременно дешевых сорбционных материалов, которые позволят решить возрастающие экологические проблемы. Одним из перспективных вариантов является гидротермальная карбонизация (ГТК) растительных отходов сельскохозяйственного производства. К с/х отходам относят продукты переработки риса, сои, рапса, подсолнечника, травяная мука и пр. В отходах сельскохозяйственного производства низкое содержание влаги, малая зольность и высокая температура сгорания. Теплота сгорания таких отходов близка к той, которая используется для выработки энергии в энергетических углях. Утилизация таких отходов может решить проблемы с выбросами парниковых газов в атмосферу.

Авторами разработана методика получения гидротермального углерода на основе шрота подсолнечника, декорированного железом, т.н. гидротермального катализатора. Предполагается, что железо будет выступать в качестве дополнительных активных центров в процессе адсорбции загрязнителей из жидкой фазы.

Для определения влияния природы гидротермальных катализаторов, в частности, оксидов металлов, на особенности процесса карбонизации продуктов растительного сырья, предложена методика, которая заключается в следующем: измельченный шрот подсолнечника с добавкой различного содержания хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) помещали в автоклав объемом 100 мл и смешивали с дистиллированной водой. Автоклав ставили в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 180 °С, и выдерживали в течение 12 часов. Содержимое автоклава после ГТК фильтровали на водоструйном насосе через тканевый фильтр для удаления побочных продуктов реакции. Далее полученный материал сушили при 110 °С до постоянной массы.

Для полученного гидроугля в статических условиях экспериментально определяли адсорбционную емкость по отношению к синтетическим органическим красителям, а именно, метиленовому синему (ГОСТ 4453-74). При времени сорбции 60 мин адсорбционная емкость материала составила 2516,4 мг/г (начальная концентрация раствора – 1500 мг/л, температура – 21 °С). Величина адсорбционной емкости гидроугля в 10 раз превышает эффективность классического древесного активированного угля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Наномодифицированные композиционные материалы на основе частично-кристаллического полиимида для 3Д-печати

*Ваганов Г.В., Поляков И.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М., Попова Е.Н.,
Юдин В.Е.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

В настоящее время 3Д-печать по технологии послойного наплавления (FDM-печать, Fused Deposition Modelling) широко используется в качестве удобного и относительно быстрого метода для изготовления различных изделий, в том числе изделий сложной формы. Одним из главных направлений развития данной технологии является разработка новых материалов, обладающих улучшенными характеристиками. В качестве такого направления, может быть, использование для 3Д-печати композиционных материалов на основе высокотехнологичных термопластичных полимеров. Использование в качестве таких термопластов полиимидов, особенно частично кристаллических, и композитов на их основе может значительно расширить области применения FDM-печати.

В данной работе был использован частично кристаллический полиимид Р-ОДФО, синтезированный в ИВС РАН, на основе диангида P (1,3 -бис (3,3', 4,4'-дикарбоксифеноксид) бензол) и диамина ОДФО (4,4'-бис (4''-аминофеноксид) дифенил) с температурой стеклования $\sim 200^{\circ}\text{C}$, температурой плавления $\sim 320^{\circ}\text{C}$. В качестве наполнителей были использованы углеродные волокна VGCF (Pyrograf®-III, США) с диаметром $\sim 100\text{ нм}$ и длиной 20-200 мкм.

Исследованы термические, механические характеристики полученных образцов композитов и изучена их внутренняя структура. Одновременно с FDM-печатью были получены образцы методом литья под давлением.

На основании изучения термических и механических свойств определена оптимальная концентрация углеродных наночастиц в полиимидах Р-ОДФО – 1 мас.%. Исследование печатных образцов показало, что введение 1 мас.% VGCF снижает пористость печатных образцов более чем в 2 раза, что приводит к увеличению деформации при разрыве более чем в 3 раза по сравнению с чистым Р-ОДФО. Благодаря высокой деформации при модификации углеродными нановолокнами, разработанные композиционные материалы для FDM-печати могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности.

Исследование кристаллических ортофосфатов церия(IV) в качестве новых неорганических солнцезащитных материалов

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.¹, Попов А.Л.³

1. ИОНХ РАН, Москва

2. НИУ ВШЭ, Москва

3. ИТЭБ РАН, Пущино

Целью настоящей работы стал анализ солнцезащитных свойств и биосовместимости ряда кристаллических ортофосфатов церия(IV), перспективных для создания нового класса неорганических УФ-фильтров, являющихся более безопасной альтернативой широко используемым в составе солнцезащитной косметики диоксиду титана и оксиду цинка.

Для реализации поставленной цели осуществляли синтез соединений $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (далее - CeP), $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (N1CeP) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ (N2CeP) методом гидротермальной обработки церийфосфатных гелей. Нанокристаллический CeO_2 , используемый в качестве прекурсора, также анализировали в качестве образца сравнения.

Рассчитанные значения ШЗЗ для CeP составили 2.6/3.2 эВ, для N1CeP – 2.5/2.9 эВ, для N2CeP – 2.8/3.1 эВ, для CeO_2 – 2.6/3.0 эВ в случае непрямого и прямого переходов, соответственно.

Показано, что N1CeP характеризуется значениями SPF (2.7), и UVAPF (2.5), близкими к соответствующим значениям оксидных УФ-фильтров. Анализ фотопротекторной активности синтезированных ортофосфатов церия(IV) после их 10-минутного облучения ультрафиолетовым светом с мезенхимальными стволовыми клетками (МСК) человека продемонстрировал ярко выраженный защитный эффект в исследованных концентрациях 0.125-1.0 мг/мл для образцов N1CeP и N2CeP. Важно, что концентрация 1.0 мг/мл образца N2CeP обеспечивала практически 100% защитный эффект. Показано, что образцы N1CeP и N2CeP, обладают высоким уровнем биосовместимости, даже по сравнению с CeO_2 .

Предложен способ получения композитных материалов с контролируемым фазовым составом, исходя из CeP, на основе фосфата и оксида церия, поглощающих УФ-излучение с разной эффективностью в зависимости от заданного состава.

Продemonстрирована цитотоксичность CeP и N1CeP, наравне с CeO_2 , по отношению к клеткам меланомы мыши линии B16/F10, обеспечивающая потенциальное применение этих соединений в качестве материалов, способных противодействовать вероятным негативным отложенным последствиям УФ-облучения, ассоциированных с меланомой кожи.

Ультракороткие одноцепочечные полидезоксирибонуклеотиды - ингибиторы репарации ДНК опухолевых клеток

Веденкин А.С.¹, Бухвостов А.А.², Кузнецов Д.А.^{1,2}, Стовбун С.В.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. РНИМУ им. Н.И. Пирогова, Москва

Дефекты в работе систем репарации ДНК, связанные с тяжелыми наследственными заболеваниями и старением человеческого организма, в подавляющем большинстве случаев являются причиной возникновения нейродегенеративных и онкозаболеваний. В то же время, в онкотерапии используются подходы, основанные на направленном повреждении ДНК раковых клеток. При этом ингибирование репарации ДНК в процессе лечения повышает эффективность как химиотерапии, так и радиационной терапии. В связи с этим, ключевые ферменты систем репарации являются важнейшими мишенями для ряда химиотерапевтических препаратов. Такой мишенью может служить основной репарационный фермент ДНК-полимераза β .

Ранее нами было экспериментально показано, что ультракороткие одноцепочечные полидезоксирибонуклеотиды (оцДНК) ингибируют активность ДНК полимеразы β . При этом эффективность их действия зависела в значительной мере от длины (40-100n) и в меньшей степени от нуклеотидного состава.

Установлено, что эндогенные оцДНК₄₀₋₆₀, а также синтетические аналоги имеют высокую аффинность к ДНК полимеразе β . Константы диссоциации (K_d) комплекса ДНК-полимеразы β с оцДНК₄₀₋₆₀ и ряда синтетических аналогов составили 2,6–18,6 нМ. K_d сывороточного альбумина человека с теми же оцДНК в тех же условиях составляли около 0,2–2,0 мМ.

Поскольку ДНК-полимераза β является перспективной молекулярной мишенью в онкотерапии, нами было изучено действие коротких полидезоксирибонуклеотидов различного состава с указанными размерами *in vitro* на раковые клетки острого миелобластного лейкоза человека HL-60, также *in vivo* на мышинных моделях, показана их высокая противоопухолевая активность. Также мы показали, что раковые клетки увеличивают синтез ультракоротких оцДНК₄₀₋₆₀ под действием магнитного изотопа $^{25}\text{Mg}^{2+}$. Выход эндогенных оцДНК₄₀₋₆₀ из клеток HL-60 составил 126.7 ± 10.0 нг/мг белка, а в присутствии $^{25}\text{Mg}^{2+}$ выход составил 327.0 ± 16.8 нг/мг белка. Был установлен процентный состав азотистых оснований выделенных оцДНК₄₀₋₆₀ из разных типов онкоклеток (острого миелобластного лейкоза HL-60 и двух линий ретинобластомы WERI-1A, Y-79). Исходя из полученных данных, мы рассматриваем оцДНК₄₀₋₆₀ в качестве перспективного противоракового средства.

Исследование сильной нелинейности механических характеристик муаровых 2D алмазо-подобных структур и ее использование в электромеханических наноразмерных устройствах

Волков А.Д., Чернозатонский Л.А.

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

Ультратонкие алмазоподобные пленки, образующиеся при функционализации поверхности бислойного графена или нитрида бора (h-BN) с различной сверткой слоев, представляют собой перспективные двумерные материалы, характеризующиеся высокой жесткостью, износо-стойкостью и химической стабильностью [1]. Обладая такими уникальными свойствами, они могут стать интересными для применения в наноразмерных электромеханических системах (НЭМС) [2].

В работе проведен расчет методами молекулярной динамики и анализ механических свойств муаровых алмазов конечных размеров, который показал, что их упругая нелинейность из-за особенности атомного строения сильнее, чем в обычных алмазах из несвернутых слоев. Она, увеличиваясь при уменьшении размера образца до 10–100 нм, приводит к тому, что восстанавливающая сила из-за жесткости третьего порядка может превысить силу линейной жесткости. Кроме того, ввиду наличия пьезоэлектрического эффекта возбуждение подобных BN наноматериалов уменьшит требуемые для НЭМС энергетические затраты. Это позволит создавать сильно нелинейные резонаторы НЭМС с ангармонической потенциальной энергией, которая вызывает достаточное отклонение от спектра квантовых гармоник, что необходимо для реализации кубитов НЭМС на основе наноразмерного муарового алмаза с улучшенными параметрами, по сравнению с графеновыми [3].

1 Наноразмерные электромеханические системы <https://ru.wikipedia.org/wiki>

2 F. Lavini, M. Rejhon, E. Riedo, Nat. Rev. Mater. 2022, 7, 814–832.

3 J. Lee, M. D. LaHaye, and P. X.-L. Feng. Appl. Phys. Lett. 120, 014001 (2022)

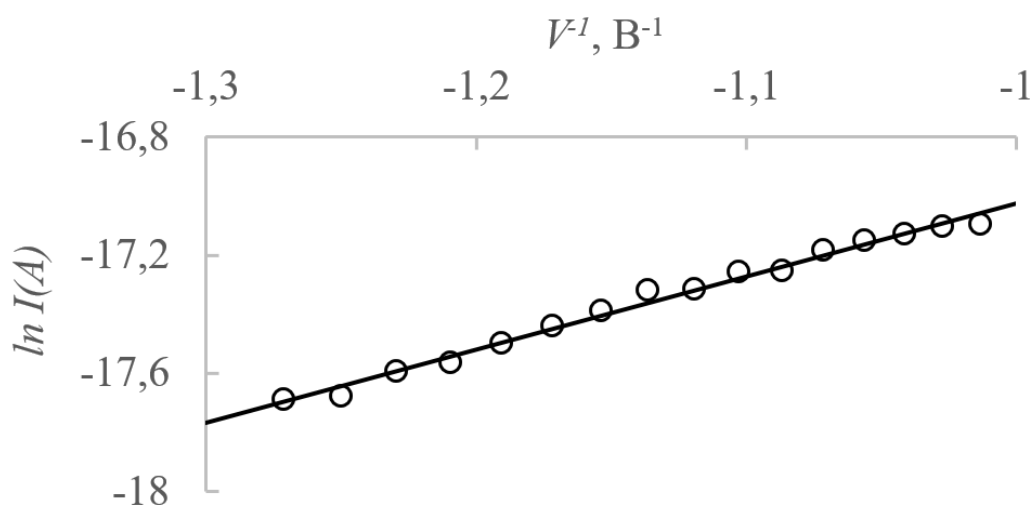
Исследование механизма туннельного токопереноса через квантовую точку CdSe

Гавриков М.В., Глуховской Е.Г., Кабанов В.Ф.,

Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, Саратов

Полупроводниковые квантовые точки (КТ), в особенности КТ группы A^2B^6 и, в частности, CdSe, представляют особый интерес в связи с рядом их электрофизических особенностей. Многие характеристики приборов, содержащих полупроводниковые квантовые точки, определяются механизмом токопереноса в данных структурах. Однако, на данный момент известные механизмы токопереноса описаны для объемных материалов и информация для наночастиц и квантовых точек отсутствует.

В данной работе при помощи сканирующей туннельной микроскопии для КТ CdSe были получены туннельные ВАХ, которые были проанализированы в соответствии с несколькими известными моделями автоэлектронной эмиссии, являющейся базисной теорией, позволяющей описывать токоперенос при туннелировании электронов между полупроводниковой квантовой точкой и металлическим контактом (зондом). Было определено, что в области относительно высоких значений напряженности электрического поля (порядка 10^9 В/м) ток через КТ CdSe в металлический зонд удовлетворительно описывается теорией Моргулиса–Стрэттона, о чем свидетельствует линейность ВАХ в соответствующих координатах (рисунок).



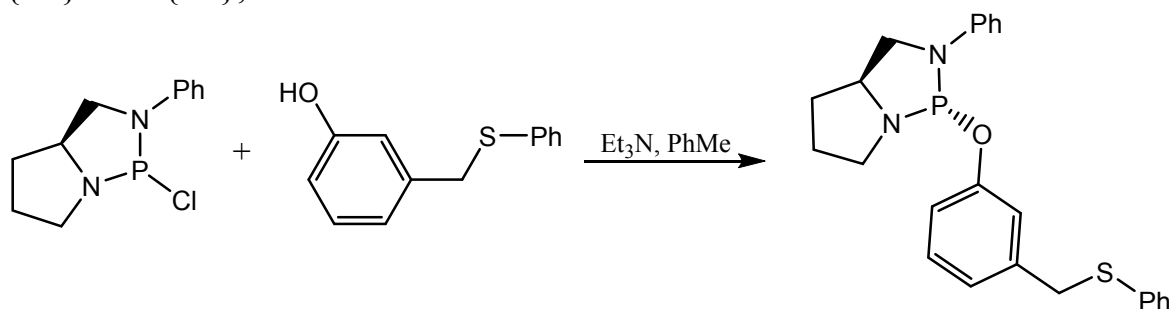
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057) и Саратовского гос. университета им. Н. Г. Чернышевского.

Новый хиральный *P,S*-диамидофосфит в Pd-катализируемом аллильном замещении.

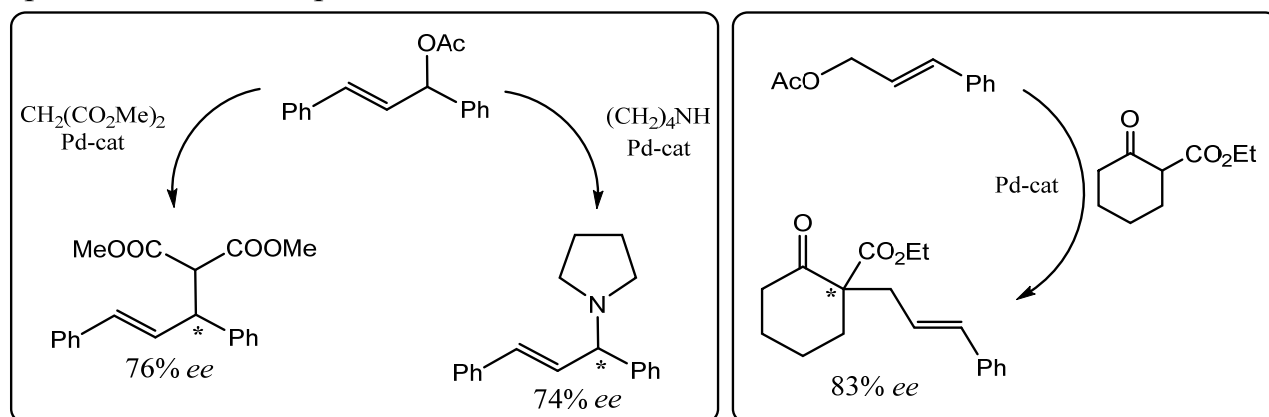
Гаврилов В.К., Гуськова Т.М.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Получение новых, недорогих и эффективных индукторов хиральности по-прежнему является актуальной задачей. Среди фосфорсодержащих лигандов особое положение занимают бисдиамидофосфиты, обладающие рядом преимуществ. Так, наличие двух азотных центров увеличивает электронную плотность на атоме фосфора и позволяет вести тонкую настройку лиганда, контролируя стерические и электронные характеристики, путём варьирования природы заместителей при атомах азота. Всё более широкое применение находят *P,S*-бидентатные гетеродонорные лиганды. *P*- и *S*-донорные центры характеризуются различающимися электронными эффектами и стерическими требованиями. Подобная асимметрия оказывает благоприятное влияние на активность и стереоселективность в каталитических реакциях.

Прямым фосфорилированием 3-((фенилтио)метил)фенола получен новый *P,S*-бидентатный диамидофосфит, располагающий стереогенным атомом фосфора. Строение лиганда подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, а также элементного анализа.



Новый индуктор хиральности был протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата и циннамилацетата. Стоит отметить, что достижение высоких значений энантиомерного избытка в формирование четвертичного C*-стереоцентра представляется непростой задачей.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

Исследование свойств пластизольного малочувствительного ВВ с улучшенной детонационной способностью

*Гагаркин Д.М., Дудник Д.П., Сарафанников А.В., Смирнов Е.Б.,
Гармашев А.Ю., Просвирнин К.М., Мирошкин К.М., Ахметзянов А.И.,
Баталова И.А., Еганов К.В., Гремитских А.С.*

ФГУП "РФЯЦ-ВНИИТФ им академика Е.И. Забабахина", Снежинск

На предприятии ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ» было разработано литьево-пластизольное малочувствительное ВВ (МЧВВ) с использованием в качестве наполнителя ВВ ТАТБ. Полученное МЧВВ, обладая показателями фугасного действия на уровне применяемых в ОБЧ октоген- и гексогенсодержащих пластизольных ВВ, значительно превосходит их по стойкости к внешним воздействиям. Данное ВВ предназначено для применения в крупногабаритных фугасных боеприпасах повышенной стойкости к внешним воздействиям.

С целью уменьшения критического диаметра детонации, обеспечения иницируемости на заданном уровне, но сохранении при этом высоких показателей безопасности, была проведена работа по модернизации данного ВВ.

В работе представлены результаты исследований свойств модернизированного МЧВВ. Даны рекомендации по дальнейшей модернизации рецептуры литевых ВВ с целью повышения их химической и физической стойкости, улучшения эксплуатационных свойств.

Фотоиницированный транспорт носителей заряда в слоях коллоидных квантовых точек: влияние размера наночастиц

Гак В.Ю., Лочин Г.А, Гадомская А.В., Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Процессы фотоиницированного транспорта электронного возбуждения и носителей заряда играют определяющую роль в различных фотоэлектрических устройствах, применение в которых полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ) даёт ряд функциональных и технологических преимуществ, в том числе простоту изготовления, снижение стоимости, уменьшение габаритных размеров и достижение более высоких значений предельных функциональных характеристик. Среди примеров можно привести солнечные батареи и светоизлучающие диоды. Однако, в настоящее время нет ясного понимания механизма данных процессов в системах сильно взаимодействующих ККТ.

Нами продолжены исследования этого механизма. Основное внимание уделено изучению влияния среднего размера наночастиц на фотоэлектрофизические и зарядово-транспортные характеристики плотноупакованных слоёв ККТ.

Для проведения измерений были выбраны ККТ сульфида свинца (PbS) со средними размерами наночастиц в диапазоне от 3,5 до 5 нм и максимумом длинноволнового экситонного поглощения в диапазоне 1,0–1,4 мкм соответственно, и изготовлены их экспериментальные образцы.

Данные образцы с целью получения количественных характеристик носителей тока были нанесены, с использованием метода *spin-coating*, на кремниевые (SiO_2/Si) подложки с напылёнными встречно-штыревыми золотыми микроэлектродами, а также на имеющие структуру полевого транзистора с вольфрамовым затворными слоем и диэлектрическим слоем SiO_2 , с послойной заменой исходных лигандов в стабилизирующих оболочках ККТ на короткоцепочечные.

Исследовано влияние различных лигандов — йодид тетра-*n*-бутиламмония (TBAI), этан-1,2-дитиол (EDT), — используемых при замене, на тип и эффективность проводимости.

Путём измерения вольт-амперных характеристик в зависимости от интенсивности действующего света рассчитаны значения удельной темновой и фото- проводимости.

Методом полевого транзистора измерены зависимости подвижности зарядов, а также определены количественные вклады электронной и дырочной проводимости. Установлен дырочный характер проводимости и определена подвижность дырок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 21-73-20245.

Регистрация откольных явлений в медном лайнере, метаемом при взрыве бризантного взрывчатого вещества

Галиуллин И.Г., Гармашев А.Ю., Смирнов Е.Б., Сарафанников А.В., Кучко Д.П., Просвирнин К.М., Панкратов Д.Г., Еганов К.В., Воробьев А.В., Гремитских А.С.
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», Снежинск

Регистрация скорости движения свободных и контактных поверхностей при проведении ударно-волнового эксперимента немаловажна при построении и уточнении уравнений состояний продуктов взрыва исследуемых взрывчатых веществ (ВВ).

С развитием непрерывных во времени и невозмущающих методов регистрации быстропротекающих процессов, таких как радиоволновая и лазерная интерферометрия, при проведении экспериментов по метанию металлических пластин (лайнеров) появилась возможность определения не только скорости их полета, но и исследование деформационно-прочностных свойств в динамических экспериментах, например, упругопластического поведения, откольной и сдвиговой прочности материалов.

В настоящей работе проведены эксперименты по определению скорости движения медной пластины диаметром 200 мм и толщиной 4 мм, метаемой продуктами взрыва детонирующего ВВ на основе октогена диаметром 200 мм и толщиной 30 мм, который в свою очередь инициировался плосковолновым генератором. Регистрация процесса полета медного лайнера осуществлялась одновременно двумя невозмущающими методиками – аппаратными комплексами радиоволновой и лазерно-гетеродинной методик (ЛГМ, PDV), при этом были синхронно задействованы три одноканальных радиоинтерферометра и один 16-канальный лазерный интерферометр ЛГМ. Регистрация процесса полета медного лайнера осуществлялась на базе полета от 0 до 50 мм в пяти точках зондирования – осевой области ($R = 0$ мм, где R – радиус образца ВВ, лайнера) и на удалении от оси на $R = 20, 40, 60, 80$ мм. По результатам экспериментов отмечена хорошая согласованность радиоволновой и лазерно-гетеродинной методик для каждой области регистрации, что позволило получить зависимости скорости полета медного лайнера от времени и пройденного пути. Характер полученных зависимостей, позволил увидеть явление откола, происходящего в медной пластине толщиной 4 мм.

Исследование влияния стехиометрии на структуру и электрофизические свойства тройных соединений меди $\text{Cu}_{1-\delta}\text{CrS}_2$ ($-0.05 \leq \delta \leq 0.15$)

Гапанович М.В.^{1,2}, Кулеметьев И.Д.¹, Седловец Д.М.³

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. МГУ им. Ломоносова, ФФФХИ, Москва
3. ИПТМ РАН, Черноголовка

В данной работе описано исследование влияния стехиометрии на структуру, оптические и электрофизические свойства новых полупроводниковых материалов - порошков и пленок $\text{Cu}_{1-\delta}\text{CrS}_2$ ($-0.05 \leq \delta \leq 0.15$) (CCrS), перспективных для создания тонкопленочных солнечных батарей, сенсоров и термоэлектрических преобразователей [¹].

Порошки CCrS получали методом твердофазного синтеза из элементных Cu , Cr и S вакуумированных кварцевых ампулах в несколько этапов. Пленки были синтезированы на подложках стекло/1.5 мкм $\text{Mo}/50$ нм Pt методом вакуумного напыления металлических прекурсоров с последующим отжигом в атмосфере серы (PVD). Исследование фазового состава проводилось комбинацией методов РФА (Cu-K_α) и рамановской спектроскопии, оптических – методом спектрофотометрии, электрофизических – фотоэлектрохимическим методом (PEC) [2,3].

Исследование структуры и фазового состава показало, что синтезированные порошки были однофазными, при этом параметры их кристаллической решетки менялись практически линейно. Впервые были записаны рамановские спектры для нестехиометричных образцов $\text{Cu}_{1-\delta}\text{CrS}_2$ ($-0.05 \leq \delta \leq 0.15$). Показано, что изменения в положении наиболее ярких пиков на данных спектрах минимальны. Методом PEC установлено, что синтезированные пленки имели р-тип темновой проводимости, при этом их удельное сопротивление было $\rho \sim 10$ Ом·см. Ширина запрещенной зоны для данного материала оказалась $E_g \sim 1.4$ эВ.

Работа выполнена по теме гос. задания АААА-А19-119070790003-7.

Литература

1. G.Abramova, A.Pankrats, G. Petrakovskii et al., *Jornal of applied physics*, 107(9),1-3 (2010).
2. J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya et. al., *J. Physical Review* 79, 1-8, 115-126 (2009)

Исследование влияния стехиометрии на структуру и кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в четверных соединениях меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

Гапанович М.В.^{1,2}, Рабенко Е.В.¹, Ракитин В.В.¹, Кольцов Е.Н.^{1,3}, Седловец Д.М.⁴

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка
2. МГУ им. Ломоносова, ФФФХИ, Москва
3. МФТИ, Долгопрудный
4. ИПТМ РАН, Черноголовка

В данной работе описано исследование влияния стехиометрии на времена жизни фотогенерированных носителей тока в порошках $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) (CBTS), материалах перспективных материалах для создания поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей [1].

Образцы CBTS получали методом твердофазного синтеза из элементных Cu, Sn, S и BaS в вакуумированных кварцевых ампулах. Исследование фазового состава проводилось комбинацией методов РФА (Cu-K_α) и рамановской спектроскопии. Измерение времен жизни носителей тока проводилось методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (FRMT) ($t_{\text{разр}} = 5$ нс) в широком диапазоне температур ($-120 - 20^\circ\text{C}$) [2]. Фотопроводимость возбуждалась азотным лазером ЛГИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс, $I_{\text{max}} = 10^{16}$ квант/см² за импульс).

Исследование структуры и фазового состава показало, что синтезированные образцы являются однофазными. Показано, что объем элементарной ячейки меняется нелинейно, что свидетельствует о различии в кристаллической структуре. Наблюдается различие в положении пиков в зависимости от δ , что возможно обусловлено изменением структуры CBTS при увеличении δ , а также частичной заменой Cu(I) на Cu(II). На основании исследования методом FRMT установлено, что времена жизни фотогенерированных носителей тока значительно меньше 10 нс и не зависят от состава. Оценена энергия активации наблюдаемого процесса ($E_a \sim 0.025$ эВ).

Работа выполнена по теме гос. задания АААА-А19-119070790003-7 с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц”.

1. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3-32.
2. Novikov G.F. // Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2015, V. 7, №1, 011204.

Исследование зависимости удельного электросопротивления материала TiO_2 /МУНТ от состава

Поздеева Т.Ю.¹, Гилев В.Г.¹, Глухов А.А.²

1. ФГАОУ ВО ПНИПУ, Пермь
2. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

На сегодняшний день известно, что добавление различных углеродных наноструктур к керамике способствует получению новых свойств, в том числе, электропроводящих. Особый интерес представляет TiO_2 в виду его активной способности образовывать нестехиометрические фазы в зависимости от условий спекания под общей формулой $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ [1-2].

Следовательно, для формирования электропроводящих свойств возможно объединение двух процессов: соответствующая термообработка, а также добавление и вариация содержания углеродного наполнителя.

В данной работе образцы углерод-керамического композиционного материала (УККМ) были получены методом гелевого литья с последующим искровым плазменным спеканием на установке Dr. Sinter SPS – 1050 (SPS Syntex, Inc., Япония) в среде аргона при $T=1200$ °C с выдержкой 5 мин, $P=30$ МПа и скоростью нагрева 125 °C /мин.

В качестве исходного сырья использовали порошок TiO_2 (ТУ 6–09–3811–79, осч. 7–3) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) торговой марки «Таунит-МД» (ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов).

Методом импедансной спектроскопии исследована зависимость удельного электросопротивления от объемного содержания МУНТ в УККМ трех различных составов: № 1 – TiO_2 , № 2 – TiO_2 /МУНТ (0,05 об. %), № 3 – TiO_2 /МУНТ (2,5 об. %).

Установлено, что удельное сопротивление падает с увеличением концентрации МУНТ: № 1 – $(5\pm 1)\cdot 10^{-4}$ Ом·м, № 2 – $(5\pm 1)\cdot 10^{-4}$ Ом·м, № 3 – $(2.2\pm 0.4)\cdot 10^{-4}$ Ом·м. Малые значения удельного электросопротивления обусловлены наличием нестехиометрической фазы Магнели – Ti_8O_{15} , что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония).

Работа выполнена по теме Гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 00892019-007.

1. Photocatalytic and conductive MWCNT/ TiO_2 nanocomposite thin films/K. E. Tetey, M. Q. Yee, D. Lee//ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 9. P. 2646-2652.
2. Lu Y., Hirohashi M., Sato K. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} fabricated by reduction treatment using carbon powder//Materials Transactions. 2006.V. 47. № 6. P. 1449 – 1452.

Влияние самоассоциации и гетероассоциации на самодиффузию в бинарных системах

Голубев В.А., Гурина Д.Л.
ИХР РАН, Иваново

Количественными характеристиками поступательного движения частиц компонентов системы в состоянии ее термодинамического равновесия (процесс самодиффузии) являются коэффициенты самодиффузии, которые связаны со средним квадратом смещения частиц соотношением Эйнштейна [1]. На практике данные по коэффициентам самодиффузии необходимы при проектировании различных процессов, например, в химической промышленности [2]. Одним из факторов, влияющих на физико-химические свойства системы, в том числе и на самодиффузию, является молекулярная ассоциация (самоассоциация и гетероассоциация компонентов системы) [3]. Данное влияние определяется составом, формой и энергией образующихся ассоциатов.

В данной работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования молекулярной ассоциации и ее влияния на самодиффузию в бинарных системах ацетон – хлороформ, ДМСО – хлороформ и метанол – хлороформ. Экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии получены методом спинного эха ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Анализ экспериментальных данных выполнен в рамках теории ассоциативных равновесий с учетом уравнения Стокса–Эйнштейна. На основе молекулярно-динамического моделирования данных систем рассчитаны коэффициенты самодиффузии и доли молекул компонентов участвующих в образовании ассоциатов. Энергии образования ассоциатов рассчитаны квантово-химическими методами. На основе комплекса методов показано, что в отличие от системы ацетон – хлороформ в системах ДМСО – хлороформ и метанол – хлороформ необходимо учитывать влияние на самодиффузию не только гетероассоциатов (хлороформ – сорастворитель), но и самоассоциатов сорастворителей (ДМСО, метанол), энергия образования которых больше энергии образования самоассоциатов ацетона.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-23-00685, <https://rscf.ru/project/22-23-00685/>.

[1] Price W.S. NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, 2009.

[2] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. Fifth edition. McGRAW-HILL, 2001.

[3] Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.

Хроноамперометрический анализ электровосстановления бромат-аниона в сернокислом растворе

Гончарова О.А.¹, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.²

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. ИФХЭ РАН, Москва

Одним из перспективных направлений в разработке новых химических источников тока является создание проточных редокс-батарей (ПРБ), для которых активно ведётся поиск новых электроактивных материалов.

Недавно в качестве окислителей для ПРБ были предложены соли бромноватой кислоты (броматы), анион которых в кислой среде способен осуществлять 6-электронный перенос с высокой скоростью благодаря автокаталитическому редокс-медиаторному механизму [1]. Сопоставление измерений стационарных токов электровосстановления бромат-аниона с результатами математического моделирования обнаружило адекватность предложенной модели [2]. Далее была сформулирована нестационарная задача о распределении компонентов редокс-медиаторного цикла и получены её асимптотические решения, предсказывающие существование участка экспоненциального роста тока после наложения скачка потенциала [3]. В настоящей работе были проведены хроноамперометрические измерения электровосстановления BrO_3^- в кислой среде с варьированием концентрации брома в модельном сернокислом электролите. На полученных токовых транзIENTах обнаружен предсказанный участок экспоненциального роста тока, не зависящий от начальной концентрации брома. Обработка этого участка на основании асимптотического решения системы нестационарных уравнений позволила определить величину константы скорости реакции, согласующуюся с результатами стационарных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00428).

1. Vorotyntsev M.A. et al. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime // *Electrochim. Acta*. 2015, vol. 173, 779-795.
2. Modestov A. D. et al, Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, 655-663
3. Vorotyntsev M. A., Konev D. V. Halate electroreduction via autocatalytic mechanism for rotating disk electrode configuration: Evolution of concentrations and current after large-amplitude potential step // *Electrochimica Acta*. 2021. vol. 391. p. 138914.

Дегидрирование кумола в α -метилстирол на пористых каталитических конвертерах

Грачев Д.Ю.¹, Федотов А.С.¹, Уваров В.И.², Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, г.Москва

2. ИСМАН, г.Черноголовка

Альфа-метилстирол (АМС) является одним из востребованных мономеров современной каучуковой промышленности, традиционно получаемый в процессе дегидрирования кумола на насыпных железохромовых катализаторах. С целью повышения эффективности данного процесса, предложен оригинальный способ дегидрирования кумола в АМС в каталитическом мембранном реакторе (КМР), активным элементом которого являются пористые керамические конвертеры, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и модифицированные вольфрамсодержащими каталитическими системами с применением золь-гель метода. К принципиальным особенностям таких конвертеров относятся улучшенный тепло- и массоперенос реагентов внутри высокоразвитой сети извилистых каналов с каталитически активными стенками, что приводит к заметной интенсификации осуществляемых в них превращений.

В результате обнаружено, что дегидрирование углеводородов в каналах каталитических конвертеров протекает с вдвое большей эффективностью, чем на гранулах такого же состава. Причина, очевидно, заключается в гораздо более плотной упаковке каталитической среды, образованной высокопористой структурой керамического конвертера.

Показано, что извлечение высокоочищенного водорода непосредственно из зоны реакции на мембране из палладиевого сплава приводит к смещению химического равновесия системы и, как следствие, к заметной интенсификации процессов дегидрирования, выражающейся в увеличении основных параметров процесса выше теоретически рассчитанных равновесных значений.

Таким образом, уже на стадии лабораторного прототипирования показано, что КМР весьма перспективны для осуществления термодинамически затруднённых гетерогенно-каталитических реакций, позволяющих получать востребованные продукты основного органического синтеза с увеличенным выходом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

Определение магнитных характеристик аморфного ферромагнитного микропровода на основе железа с помощью магнитного сканера.

Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Данилов Г.Е.², Тарасов В.П.², Гудошников С.А.^{1,2}

1. ИЗМИРАН, г. Москва

2. НИТУ «МИСиС» г. Москва

В данной работе изучается зависимость распределения намагниченности в покрытом стеклянной оболочкой аморфном ферромагнитном микропроводе (АФМ) на основе железа длиной $2L \sim 10$ мм и радиусом $r_0 \sim 10$ мкм от внешнего магнитного поля с помощью сканирующего магнитометра. Суть предлагаемого метода заключается в поточечном измерении собственного магнитного поля над АФМ, по всей его длине, и восстановлении на основе полученных данных распределения намагниченности внутри объекта. Данный метод хорошо зарекомендовал себя при исследовании магнитных свойств объектов с малыми магнитными моментами $M \sim 10^{-6} - 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ [1].

АФМ в стеклянной оболочке с высоким содержанием Fe обладают положительной константой магнитострикции ($\lambda_s \sim 10^{-5}$). Петля гистерезиса в таких микропроводах имеет прямоугольную форму, а коэрцитивная сила $H_c \sim 250$ А/м. Перемагничивание в железном АФМ происходит одним гигантским скачком Баркгаузена. Во внешнем продольном магнитном поле вдали от концов АФМ средняя по объему намагниченность имеет только продольную компоненту J_0 близкую к предельной величине, $J_0 \approx J_s$. Только вблизи концов АФМ, благодаря сильному магнитостатическому взаимодействию, продольная компонента намагниченности линейно спадает вдоль оси микропровода.

Полагаем, что магнитная индукция собственного поля полностью определяется диполем с плечом, равным длине микропровода, и двумя концевыми зарядами $\pm q_m = \pm \pi r_0^2 J_0$, которые распределены равномерно по объему микропровода на длине $u < L$ вблизи каждого торца. Сравнение измеренных и расчетных профилей индукции позволило определить, для каждого значения внешнего поля, величины вариационных параметров J_0 и u , обеспечившие хорошее совпадение расчетов с экспериментом, что подтвердило предположенный характер распределения намагниченности в образце. Для каждого значения внешнего магнитного поля определяется полный магнитный момент микропровода M по формуле $M = \pi r_0^2 J_0 (2L - u)$.

[1]. S. Gudoshnikov, G. Danilov, E. Gorelikov, Yu. Grebenshchikov, V. Odintsov, S. Venediktov, Measurement, 204, 2022, 112045,

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» НИТУ «МИСиС», грант СП-1

Синергетические эффекты при воздействии на бактерии смесей гетерополикислот Кеггина и катионных поверхностно-активных веществ

Балашов Е.М.¹, Федорова Л.С.², Лопатина О.А.³, Ковалевский С.А.¹,
Мезенцева М.В.³, Далидчик Ф.И.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва
2. ФБУН НИИД, Москва
3. НИЦ ЭиМ им. Н.Ф. Гамалеи, Москва

Инфекционные заболевания (ИЗ) - это глобальная медико-социальная проблема XXI-го века. В комплексе мер неспецифической профилактики ИЗ большая роль отводится антисептическим и дезинфекционным мероприятиям, эффективность которых зависит от спектра условно патогенной микрофлоры. Часто её состав определяется селекцией штаммов внутрибольничных микропатогенов. В последние десятилетия среди множества новых штаммов микропатогенов всё чаще стали появляться резистентные бактерии и вирусы, невосприимчивые к известным антисептическим и дезинфицирующим препаратам (АДП). Например, к перекиси водорода, к катионным поверхностно-активным веществам (КПАВ) и др. Решение проблемы лекарственно-устойчивых патогенов можно искать используя синергетические эффекты (СЭ), которые ожидаются для композиций (смесей) традиционных и некоторых новых АДП, напр, гетерополикислот Кеггина (ГПКК) [1]. С целью обнаружения СЭ нами исследовались антибактериальные активности различных смесей ГПКК ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) и КПАВ-полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, алкилдиметилбензиламмоний хлорида и N,N-бис(3-аминопропил) додециламина. В качестве тест-микроорганизмов использовались суточные культуры грамотрицательных и грамположительных бактерий, *E.coli* (штамм ATCC 10536) и *S. aureus*. При вариациях концентраций ГПКК и КПАВ были наблюдаемы все три возможных случая совместного действия препаратов – аддитивный (когда антибактериальная активность смеси равна сумме активностей каждого препарата), синергетический (когда совместная активность превышала сумму активностей отдельно взятых препаратов) и антагонистический (когда активность смеси была ниже активности каждого препарата). Впервые были найдены условия, при выполнении которых гибель грамм-положительных бактерий под воздействием смесей КПАВ (для полигексаметилен - гуанидина гидрохлорида) и ГПКК (для $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) осуществлялась со скоростями, на 15-40% превосходившими суммы скоростей отдельно взятых препаратов.

1. Бакланова О.В., Гололобова Т.В., Федорова Л.С. и др. // Гигиена и санитария. 2022. Т. 101. № 1. С. 84.

Исследование высвобождения глюкокортикостероида из контейнеров на основе микроразмерных частиц ватерита

Демина П.А., Савельева М.С., Свенская Ю.И.
СГУ, г. Саратов

Методами индуцированной кристаллизацией адсорбции и со-осаждения из растворов солей были сформированы контейнеры на основе микроразмерных частиц CaCO_3 со структурой ватерита, содержащие глюкокортикостероид бетаметазона дипропионат (БД). Полученные контейнеры были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), высокоэффективной жидкостной хроматографии и UV-Vis спектрофотометрии. Изучение процесса деградации ватеритной матрицы и профилей высвобождения иммобилизованного БД проводилось в деионизованной воде, смеси этанол-вода, а также в фосфатно-солевом буфере с добавлением полисорбата 20 (DPBS-Tween 20). Исследование стабильности контейнеров в воде методами СЭМ и РФА показало, что деградация контейнеров продолжалась в течение 96 ч. Установлено, что через 24 ч основная масса частиц сохраняла свою исходную морфологию и структуру, затем начинался процесс перекристаллизации ватерита в кальцит. Данный переход происходил через образование аморфной фазы CaCO_3 спустя 72 ч инкубации контейнеров, при этом отмечалось появление свободных кристаллов БД, свидетельствующее о высвобождении препарата. Дальнейшее формирование частиц кальцита (96 ч) сопровождалось захватом мелких кристаллов БД. Оценку массы высвобождаемого препарата проводили путем добавления этанола к водной суспензии контейнеров и измерения спектров поглощения. Показано, что добавление спирта обеспечивало растворение кристаллов БД, сформированных при высвобождении препарата из контейнеров в воде, однако приводило к искажению результатов, поскольку способствовало также его десорбции из контейнеров. При изучении стабильности контейнеров в смеси этанол-вода 80% загруженного препарата высвобождалось в первые 5 мин инкубации. Далее не происходило увеличения массы высвобождаемого БД, а деградации ватеритной матрицы, которая бы могла способствовать высвобождению оставшихся 20% иммобилизованного вещества, не наблюдалось. При изучении деградации контейнеров с БД в смеси DPBS-Tween 20 было показано, что в течение первых 6 ч происходило интенсивное высвобождение препарата (38%). За 24 ч из контейнеров высвободилось 77% содержащегося в них БД в течение 144 ч из носителей вышло 90% препарата. Оставшиеся 10%, согласно данным СЭМ, выпали в осадок.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект № 22-73-10194).

Термостойкие углепластики на основе порошковых олигоимидных связующих с повышенной трещиностойкостью

*Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Мягкова Л.А., Камалов А.М., Попова Е.Н.,
Юдин В.Е.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

На сегодняшний день термостойкие углепластики, главным образом, получают на основе термореактивных полиимидных связующих по традиционной технологии, т.е. с использованием раствора форполимера полиамидокислоты (ПАК) с последующим термическим отверждением. Однако, данные углепластики являются достаточно пористые вследствие невозможности полного удаления высококипящего растворителя, используемого при растворении ПАК. Кроме того, углепластики на основе термореактивных полиимидных связующих относятся к хрупким материалам, с невысокими значениями трансверсальной и сдвиговой прочности (трещиностойкости). Решением данной проблемы может стать использование связующего в виде порошка олигомера с высокой степенью полимеризации. Углепластики, получаемые на основе дисперсии полимеров, обладают улучшенным качеством при меньшей себестоимости по сравнению с углепластиковыми, полученными традиционными способами – с использованием растворов полимеров.

В данной работе в качестве связующего использовали олигоимид ИДА на основе диангида 3,3',4,4' дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (диангидрид ДФО) и бис-(4-ацетида)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ) с различной молекулярной массой олигомера. Углепластик получали путем электростатического нанесения связующего в виде порошка олигоимида на углеродную ленту Элур П 0,08 с дальнейшим каландрированием при температуре и горячем прессовании.

Результаты проведенных исследований показали, что, изменяя молекулярную массу олигоимидного связующего можно значительно варьировать параметром трещиностойкости углепластиков. Установлено, что повышение молекулярной массы олигоимида приводит к значительному возрастанию трещиностойкости как при комнатной температуре, так и при 200°C.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 2223-20117, <https://rscf.ru/project/22-23-20117> и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от «13» апреля 2022 г. № 09/2022»

Дескриптор активных центров поверхности наночастицы на примере адсорбции водорода на золоте

Дохликowa Н.В., Доронин С.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

На примере реакций поверхностной адсорбции атомного и молекулярного водорода на поверхности золотой наноструктуры было проведено исследование параметров (дескрипторов), описывающих ее каталитическую активность. Цель работы состояла в определении универсального и простого дескриптора, позволяющего не только провести полуколичественную оценку активности, но и предсказать реакционную способность локальной области поверхности.

Для расчетов использовались программные пакеты Quantum Espresso для DFT-моделирования, DL_POLY для молекулярной динамики, а также среды ASE, OVITO для постобработки. На основании полученных результатов предложен простой дескриптор, основанный на электронной плотности в рамках модифицированной модели погруженного атома (MEAM) для описания адсорбции и диссоциации водорода на золоте.

Это заключение было сделано исходя из того, что рассчитанные в DFT энергии адсорбции и диссоциации атомарного и молекулярного водорода коррелируют с электронной плотностью MEAM атомов золота с модифицированным координационным окружением. На основании полученных зависимостей энергий адсорбции и диссоциации от электронной плотности MEAM были проведены расчеты реакционной способности локальных областей поверхности плавленных наночастиц золота с диаметрами 2-10 нм. Установлено, что предложенный дескриптор предсказывает увеличение активности наночастиц за счет качественного изменения морфологии поверхности в связи с ростом доли низкокоординированных атомов при диаметрах < 4.2 нм.

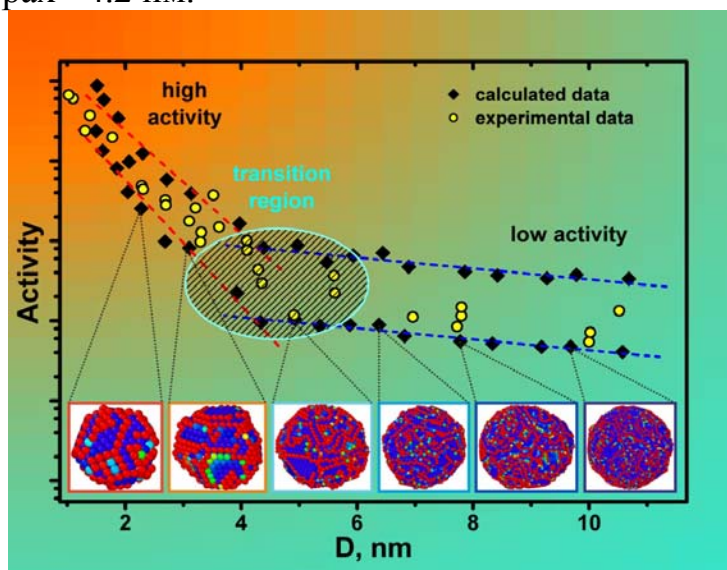


Рис. 1. Зависимость активности плавленных наночастиц золота от их диаметра.

Расчет энергии реорганизации среды и изменения свободной энергии с помощью машинного обучения

Ермоленко И.П., Назаров А.Е.
ФГАОУ «ВолГУ», Волгоград

Энергия реорганизации среды $E_{\text{тн}}$ и изменение свободной энергии ΔG являются ключевыми характеристиками, определяющими скорость фотоиндуцированного переноса заряда. Они тесно связаны с шириной профиля и положением максимума стационарных спектров флуоресценции и поглощения органических флуорофоров в растворителях. Стационарная спектроскопия является одним из наиболее стандартных методов изучения органических фотоактивных молекул. В данном исследовании представлена простая модель машинного обучения – многослойная искусственная нейронная сеть (персептрон) для экономного и эффективного в плане вычислений получения энергии реорганизации среды и изменения свободной энергии из стационарных спектров флуоресценции.

Спектры флуоресценции с соответствующими эталонными значениями физических величин рассчитываются с использованием явного математического выражения, учитывающего электронно-колебательные переходы, реорганизацию растворителя и реорганизацию высокочастотных внутримолекулярных колебательных мод. Предлагается подход к раздельному формированию наборов данных для обучения и валидации модели. При обучении персептрона используется Гауссовский шум для улучшения обобщающей способности. Это исследование показывает, что $E_{\text{тн}}$ и ΔG могут быть рассчитаны со средней абсолютной ошибкой порядка 0.024 эВ и 0.009 эВ соответственно. Ошибки в предсказаниях не связаны с формой спектра, а имеют лишь статистический характер. Проверка точности и обобщающей способности модели проводится на экспериментальных спектрах кумарина-153 в ряде растворителей.

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

Изучение механизма образования активных форм кислорода при УФ-фотовозбуждении TiO_2 обогащенным кислородом

Ершов К.С., Богомолов А.С., Слепнева И.А., Бакланов А.В.
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Первая работа с фотокатализатором на основе обогащенного кислородом TiO_2 была представлена Дьюкаром и др. [1]. Авторы показали, что данный фотокатализатор эффективен при фотокаталитическом окислении ароматических первичных аминов до нитросоединений. Позднее авторы работы [2] успешно использовали этот катализатор при фотокаталитическом восстановлении CO_2 до химического топлива, такого как метан. Эти возможные применения диктуют интерес к составу богатого кислородом TiO_2 и к реакционным промежуточным продуктам, которые могут образовываться на его поверхности при облучении.

Исследованы процессы, инициированные УФ-облучением этого фотокатализатора с измерением люминесценции в ближней ИК-области. Экспериментальная установка для регистрации ИК-люминесценции была аналогична описанной ранее [3] и включала лазерный источник УФ-излучения, кювету с исследуемым веществом, взвешенным в растворителе, детектор ИК-люминесценции, монохроматор и осциллограф. В спектрах ИК-люминесценции наблюдался сигнал со спектром адсорбированного синглетного кислорода, аналогичный выявленному ранее в работе [3]. Обсуждается механизм фотогенерации синглетного кислорода.

Ершов К.С., Богомолов А.С., Бакланов А.В. (ИХКГ СО РАН) благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках госзадания (FWGF-2021-0005).

Литература:

- [1] G.K. Dewkar, M.D. Nikalje, I.S. Ali, A.S. Paraskar, H.S. Jagtap, A.Sudalai, *Angew.Chem.* 113 (2001) 419.
- [2] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, A.R.Mohamed, *Chem. Comm.* 50 (2014) 6923.
- [3] A.V. Demyanenko, A.S. Bogomolov, N.V. Dozmorov, A.I. Svyatova, A.P. Pyryaeva, V.G. Goldort, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov, *J. Phys.Chem. C* 123 (2019) 2175.

Структура и спектральные свойства пленок нанокompозитов поли-*n*-ксилилен –сульфид кадмия с ростом содержания наполнителя

Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Пирязев А.А.², Завьялов С.А.³

1. ИБХФ РАН, Москва

2. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская обл.

3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Создание композиционных материалов с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц является предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и возможностями их практического применения.

В настоящей работе методом рентгеновской дифракции в широких углах (длина волны $CuK\alpha = 1,54 \text{ \AA}$, синхротронное излучение $0,99 \text{ \AA}$) исследована структура нанокompозитных пленок, на основе поли-*n*-ксилилена (ППК) и сульфида кадмия (CdS). Пленки были синтезированы на кремниевых подложках методом совместного осаждения из газовой фазы паров мономера *n*-ксилилена и CdS при температуре жидкого азота, имели толщину $\sim 1,5 \text{ мкм}$ и содержали от 5 до 90 об.% CdS. Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что при увеличении содержания CdS в пленках происходили изменения структуры ППК и CdS. При содержании ~ 5 об.% CdS полимерная матрица имела неориентированную аморфно-кристаллическую структуру, а при 10–70 об.% CdS – рентгеноаморфную структуру с преимущественной ориентацией при 30–70 об.% CdS. При 80 и 90 об.% CdS дифракционная картина от ППК не наблюдалась. Присутствие CdS в пленках не было выявлено при его содержании ≤ 50 об.%, что говорит о молекулярно-дисперсной или очень мелкокластерной форме CdS в этих пленках. В пленках, содержащих 60–80 об.% CdS, наблюдалась неориентированная рентгеноаморфная структура CdS с размером наночастиц, не превышающим $\sim 3 \text{ нм}$. При содержании ~ 90 об.% CdS в пленке сформировались ориентированные наночастицы CdS с дефектной кристаллической структурой, имеющие размер $\sim 9 \text{ нм}$.

Исследование химической структуры пленок проведено методом ИК-спектроскопии в области $4000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$, которое подтвердило отсутствие других химических соединений помимо ППК и CdS. В ИК-спектрах пленок была обнаружена только слабая дополнительная полоса, указывающая на модификацию структуры замещенного бензольного кольца ППК из-за потери им симметрии. Также в ИК-спектрах обнаружены сдвиги некоторых полос по сравнению с ППК и изменения интенсивностей характеристических полос ППК.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304)

Структурные фазовые переходы в пленках нанокompозитов поли-*n*-ксилилен – сульфид кадмия разной толщины

Иванова О.П.¹, Кривандин А.В.¹, Пирязев А.А.², Завьялов С.А.³

1. ИБХФ РАН, Москва

2. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская обл.

3. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Интерес к тонкопленочным нанокompозитам на основе полимерной матрицы из поли-*n*-ксилилена (ППК) с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц (CdS), полученных методом совместного осаждения из газовой фазы паров мономера *n*-ксилилена и CdS на кварцевые и кремниевые подложки при температуре жидкого азота, определяется возможностями их практического применения в химических источниках тока, солнечных батареях, сенсорах, фотокатализе.

В работе исследованы химический состав (ИК-спектроскопия) и структура (рентгеновская дифракция) пленок ППК-CdS толщиной ~ 0.2 и ~ 1.5 мкм с содержанием наполнителя от 5 до 90 об.% CdS. В ИК-спектрах исследуемых нанокompозитов с ростом содержания наполнителя выявлены общие изменения – сдвиги и изменения интенсивностей характеристических ИК-полос матрицы ППК, а также индивидуальные особенности по сравнению с пленкой чистого ППК. В спектрах пленок толщиной ~ 0.2 мкм обнаружены дополнительные полосы, обусловленные наличием сложных соединений, содержащих сульфо- (SO_4) и карбоксилатные (COO^-) группы, а в пленках толщиной ~ 1.5 мкм подтверждено отсутствие других химических соединений помимо ППК и CdS.

Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что в пленках толщиной ~ 0.2 мкм при содержании > 10 об.% наблюдается изменение структуры CdS – переход неориентированной рентгеноаморфной структуры в ориентированную кристаллическую структуру типа вюрцита с размером частиц ~ 30 нм, а в пленках толщиной ~ 1.5 мкм при содержании > 80 об.% – переход неориентированной рентгеноаморфной структуры CdS в ориентированную дефектную кристаллическую СПУ-структуру с размером частиц ~ 9 нм. Для ППК в пленках разной толщины характерна рентгеноаморфная структура при содержании ≤ 10 об.% и < 90 об.% CdS. Появление кристаллических структур CdS (структуры вюрцита или СПУ-структуры) наблюдалось только в пленках, в составе которых не были обнаружены гидроксильные группы и на дифрактограммах которых отсутствовал дифракционный пик матрицы ППК.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304)

Хитозановые гидрогели с пористым наполнителем на основе полилактида для новых технологий легочной хирургии

Загоскин Ю.Д.¹, Семкина А.С.^{1,2}, Фомина Ю.С.¹, Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.^{1,2},

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

Биоразлагаемые биосовместимые полимерные материалы все чаще используются в травматологии, ортопедии и хирургии. Временное действие имплантата или шовных нитей позволяет улучшить качество жизни пациента в процессе послеоперационного восстановления и избежать повторных медицинских вмешательств. В хирургии легких существует ряд техник, основанных на использовании имплантатов высокого объема, однако на сегодняшний момент отсутствуют материалы, отвечающие всем требованиям клинического применения. В ряде работ было показано, что губчатые материалы из полилактида и поликапролактона являются перспективными в данной области [1,2]. В настоящей работе предложено использовать пористые материалы в виде микрочастиц в качестве наполнителя гидрогелевой матрицы. Основным преимуществом такого подхода в будущем является возможность имплантации изделий малоинвазивным способом.

В работе были получены пористые микрочастицы полилактида методом криолиофилизационной сушки замороженного аэрозоля полимера в 1,4-диоксане. В качестве дисперсионной среды были выбраны гидрогели на основе хитозана, сшитые генипином. Композиционные материалы получали механическим смешиванием пористого наполнителя и уксуснокислого раствора хитозана с генипином до начала гелеобразования. Концентрация частиц варьировалась от 1 до 20 масс.%.

Структура полученных материалов была исследована методом растровой электронной микроскопии. Наблюдается равномерное распределение частиц в полимерной матрице. Методом ротационной вискозиметрии оценено время начала гелеобразования, которое не превышало 60 минут при температуре образцов 37 °С. Увеличение концентрации наполнителя приводит к переходу от эластичного к упруго-вязкому поведению, а модуль упругости возрастает вплоть до 1 МПа по сравнению с ненаполненными гидрогелями.

Список литературы:

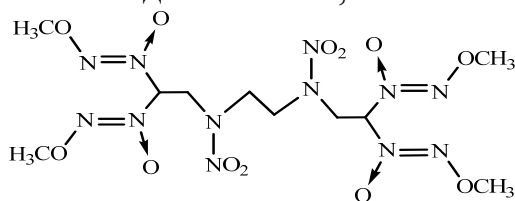
1. Демяшкин Г.А., Токаев Т.К., Бикбаев А.С. и др. // Туберкулёз и болезни лёгких. 2023. Т. 101, № 1. С. 48–54.
2. Васильева И.А., Севастьянов В.И., Токаев К.В. и др. // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2021. Т. 23, № 1. С. 49–59.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-4935.2022.1.3).

Изучение термического разложения 1,1,8,8-тетракис(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

Захаров В. В., Зюзин И. Н., Чуканов Н. В.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40-375°C/мин, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos изучено термическое разложение энергоемкого соединения (**I**) при скоростях нагрева от 1.0 до 10°C/мин,



I

массе навесок 1.4 мг и продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин. На рис. 1 представлены ДСК и ТГ кривые при термическом разложении **I** при различных скоростях нагрева, а на рис. 2 представлены зависимости ионных токов продуктов разложения от температуры, наблюдаемые при нагреве **I** со скоростью 5.0°C /мин. Теплоты плавления и разложения **I** найдены равными 22.9 ± 1.7 кДж/моль и 1056.8 ± 122.7 кДж/моль.

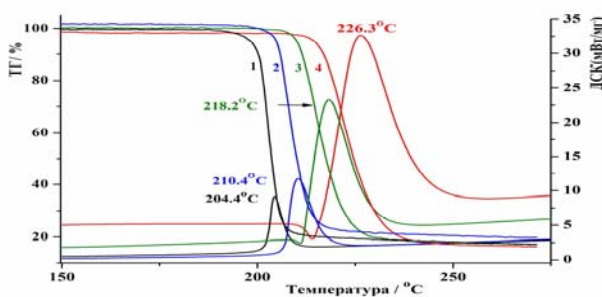


Рис. 1 ДСК и ТГ кривые
термического разложения **I** при
скоростях нагрева образца (°C/мин):
1 (1), 2 (2), 5 (3), и 10 (4).

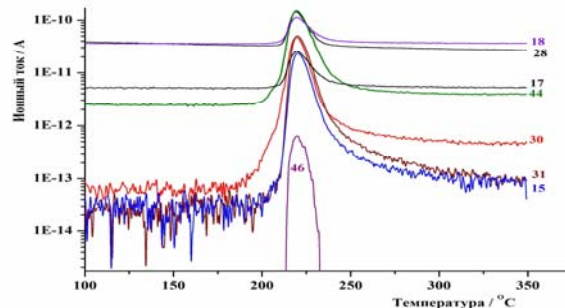


Рис. 2. Зависимости ионных
токов газообразных продуктов
термолиза **I** с $m/e = 17, 18, 28, 30,$
31, 44, 46 от температуры

Для определения кинетических параметров термического разложения **I** было использовано уравнение Киссинджера [1]. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I** равны, соответственно, 202.3 ± 9.2 кДж/моль и $10^{(16.4 \pm 1.1)} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0.9989$). Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения **I** показал, что основными газообразными продуктами являются N_2O , CH_3OH , H_2O , NO_2 , NO и N_2 . Предложен вероятный механизм термического разложения **I**.

[1]. Kissinger H.E., *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 – 1706.

Работа выполнена по теме Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.

Изучение термического разложения 6-Азидо-2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-4-(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина методами ДСК, ТГ, ИК- и масс-спектрометрии

Захаров В.В.¹, Моногаров К.А.², Коретин А.Г.¹, Чуканов Н.В.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

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

Методами ДСК, ТГ, ИКС и масс-спектрометрии изучено разложение энергоемкого соединения (**I**) в аргоне в диапазоне 40 – 375°C при скоростях нагрева от 1.0 до 10°C/мин (рис. 1, 2). Теплоты плавления и разложения **I** найдены равными 19.3 ± 1.7 и 1056.8 ± 104.7 кДж/моль.

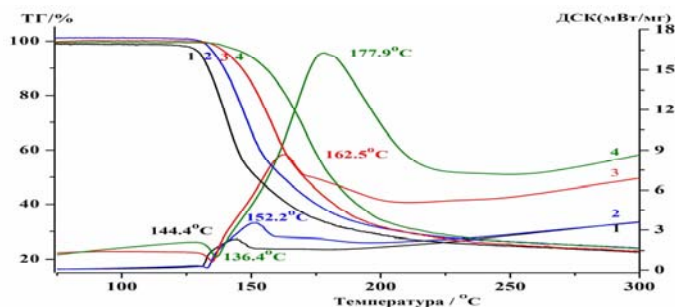
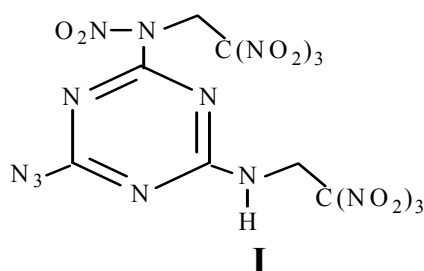


Рис. 1 ДСК и ТГ кривые термического разложения **I** при скоростях нагрева образца (°C/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3), и 10 (4).

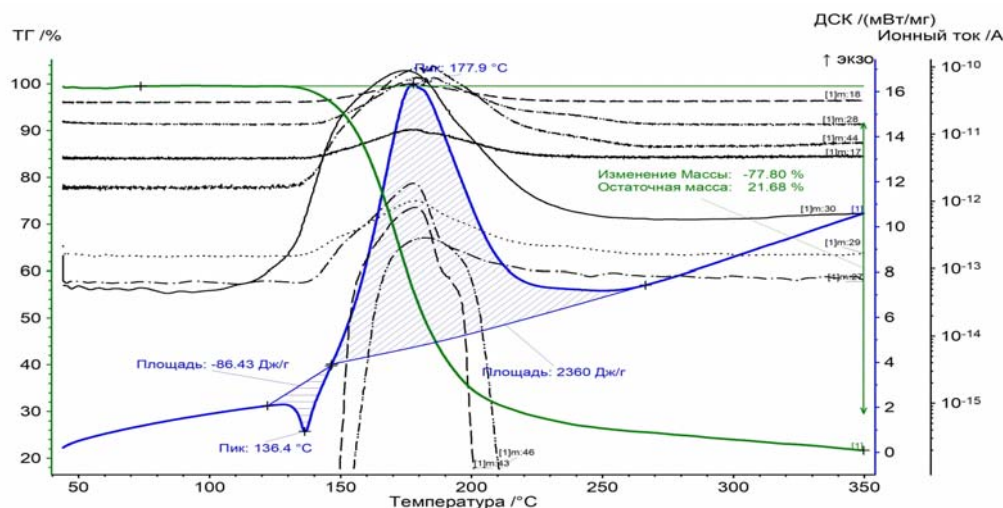


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов газообразных продуктов при скорости нагрева 10 °C/мин (величины *m/e* указаны над кривыми).

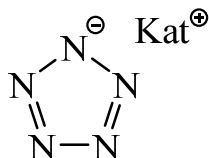
Величины аррениусовских параметров, найденные с использованием уравнение Киссинджера, равны $E_a = 101.3 \pm 11.7$ кДж/моль, $k_0 = 10^{(9.6 \pm 0.6)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9911$). Основными газообразными продуктами являются NO_2 , N_2O , CO_2 , HNCO , CH_3OH , NO , N_2 , HCN и H_2O .

Работа выполнена по теме Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.

Энергетические возможности некоторых пентазолов в качестве компонентов модельных смесевых твердых топлив (СТТ)

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

В качестве потенциальных компонентов модельных СТТ были рассмотрены известные соединения – соли пентазола (**I–IV**) [1]:



$\text{Kat}^+ = \text{Li}^+ \text{ (I)}, \text{NH}_4^+ \text{ (II)}, \text{N}_2\text{H}_5^+ \text{ (III)}, \text{NH}_3\text{OH}^+ \text{ (IV)}.$

Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлив от свойств изучаемого соединения в качестве основного наполнителя, доли алюминия или дополнительного окислителя в составе при объемной доле активного связующего 18%.

В оптимизированных составах по эффективному импульсу для третьей ступени $I_{\text{ef}}(3)$ лучше всех оказалось соединение **IV**: бинарный состав с активным связующим (АС) $I_{\text{ef}}(3) = 259.2$ с; состав «**IV** + АС + ПХА» $I_{\text{ef}}(3) = 259.7$ с. Остальные пентазолаты (**I–III**) уступают аналогичным составам на основе октогена (HMX), ПХА и АС.

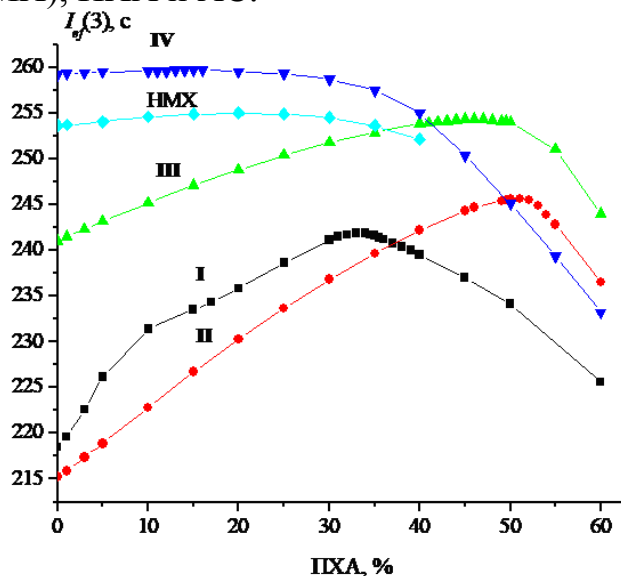


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{ef}}(3)$ состава «**I–IV** или HMX + АС + ПХА» от доли ПХА в смешанном наполнителе при объемном содержании АС 18%.

[1] Yuangang Xu, Lujia Ding, Feng Yang, et al. // Chem. Eng. J. 2022. V. 429. 132399; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132399>

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9. Часть исследований проводилась за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-71-00005).

Влияние серебряных наночастиц на флуоресценцию растворов органических красителей

Иванов Н.А.¹, Небогин С.А.¹, Брюквина Л.И.², Челышков С.Н.¹

1. ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

2. ИФ ИЛФ СО РАН, г. Иркутск

В последнее время интенсивно изучаются различные оптические эффекты, связанные с взаимодействием света с поверхностью металлических наночастиц. Металлические наночастицы, находящиеся рядом с излучающей молекулой могут изменять ее спектральные свойства и увеличивать квантовый выход фотолюминесценции [1].

В настоящей работе исследовалось влияние наночастиц серебра на выход флуоресценции растворов органических красителей Кумарин 307, Флуоресцеин, Родамин В в дистиллированной воде. Наночастицы серебра получали методом восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия в присутствии в качестве стабилизатора 3% раствора поливинилового спирта. Набор концентраций наночастиц в растворах красителей варьировался в диапазоне от 0,14 до $2,25 \cdot 10^{-3}$ г/л с распределением по размерам с максимумом в диапазоне от 11 до 15 нм. Исследования проводились для разных концентраций красителя и наночастиц.

Обнаружено значительное увеличение выхода, более чем в 2,5 раза, свечения раствора Флуоресцеина при оптимальной концентрации наночастиц серебра 0,28 г/л. При этом наблюдалась концентрационная зависимость выхода. Из спектров люминесценции кумарина 307 в зависимости от концентрации серебра следует, что выход люминесценции кумарина линейно снижается с увеличением концентрации наночастиц серебра. Такая зависимость характерна для динамического тушения флуоресцирующего вещества. На выход люминесценции красителя Родамин В присутствие наночастиц серебра не оказывало существенного влияния во всем диапазоне исследуемых концентраций, возможно, из-за изначально высокого квантового выхода свечения.

Было установлено, что существуют оптимальные концентрации наночастиц серебра для максимального усиления флуоресценции красителя и некоторые предельные концентрации частиц, после которых начинает наблюдаться тушение флуоресценции флуорофора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках НОЦ «Байкал» (грант № FZZS-2021-0007).

1. C.D. Geddes, J.R. Lakowicz, Metal-enhanced fluorescence, J. Fluoresc. 12 (2002) 121-129.

Новые протонпроводящие мембраны на основе поливинилового спирта модифицированные частицами цеолита

*Суханов А.С., Чеснокова А.Н., Иванов Н.А., Волыгин Д.М., Масленников Р.С.
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск*

В работе было исследовано влияние содержания цеолита на различные свойства мембран, включая протонную проводимость, ионообменную емкость, влагонасыщение и механические свойства.

Мембраны были синтезированы на основе сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта и допированы частицами цеолита типа ВЕА. Содержание цеолита в мембранах варьировали в диапазоне от 5 до 20%. [1]

Повышение содержания цеолита от 5 до 20% привело к увеличению ионообменной емкости мембран от 1,4 до 2,7 ммоль/г, снижению влагопоглощения с 52 до 32%. Также была изучена зависимость протонной проводимости композитных мембран от температуры в диапазоне от 30 до 80 °С при относительной влажности 100%. Мембрана, содержащая 15% цеолита ВЕА, проявила наибольшее значение удельной электропроводности, составившее $3 \times 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Эти результаты свидетельствуют о потенциале использования синтезированных мембран в топливных элементах, где высокая протонная проводимость и хорошая электрохимическая производительность играют важную роль. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию состава и структуры мембран для улучшенных свойств и расширения их применения в практических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках научно-образовательного центра «Байкал» (грант № FZZS-2021-0007)

Литература

1. Чеснокова А.Н, Жамсаранжапова Т.Д., Закарчевский С.А., Кулшреста В., Скорникова С.А., Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10 №2. С. 360-364.

Структурные особенности глобул кремнезема, полученных по методу Штёбера и 3-D композитов на основе опаловых матриц

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Синтез и характеристика монодисперсных частиц коллоидного кремнезема многие годы вызывают широкий интерес из-за их потенциально широкого применения в качестве основы для синтеза упорядоченных структур разной мерности, синтетического благородного опала, сенсоров, адсорбентов, функциональной керамики различного назначения, в катализе, доставке лекарств и многом другом. Среди многих подходов к изготовлению монодисперсных коллоидных частиц метод Штёбера [1] является самым эффективным золь-гель методом для получения однородных монодисперсных частиц кремнезема с точно подбираемыми размерами и поверхностными свойствами. Обычно частицы кремнезема, полученные этим методом, представляются как непористые монодисперсные частицы определенного размера или строятся иерархические теории их строения. Однако на микрофотографиях (ПЭМ, СЭМ) можно заметить субструктуру глобул кремнезема, а при мягком травлении синтетического благородного опала (БО) – концентрические кольца из наночастиц размером до 10 нм слагающих глобулы кремнезема.

Анализ кривых интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) [1,2] в широком диапазоне экспериментальных исследований позволяет наглядно проследить взаимосвязь не только структурных изменений, связанных с объемным заполнением порового пространства ГЦК структуры ОМ разными материалами, но и выделить диапазон рассеяния, относящийся именно к субструктуре глобул. На кривых МУРН выявлена рассеивающая подсистема в диапазоне $2.5 < Q < 6 \text{ нм}^{-1}$ с одинаковыми дифракционными максимумами 3.2 и 4.5 нм^{-1} , соответствующими межплоскостным расстояниям ~ 2 и 1.4 нм . Это отражает упорядоченность внутренней субструктуры глобул ОМ, которые сложены из первичных мономерных форм (наночастиц) кремнезема размером порядка 6 нм , что согласуется с данными ЭМ. Полученные результаты исследований позволили предположить, что главным условием получения монодисперсных глобул является образование мономерных зародышей первичных сферических наночастиц, которые присоединяются в процессе роста глобул предположительно посредством механизма винтовой дислокации или спирального механизма роста.

1. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.// J. Colloid and Interface Science., 1968. v.26. p.62-69.

2. Ивичева С.Н., Амарантов С.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Структурные параметры упорядоченных нанокомпозитов на основе опаловых матриц по

данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Опаловая матрица часть I.//Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 7–8. С.10-17.

3.Ивичева С.Н., Амарантов С.В., Каргин Ю.Ф., Волков В.В. Структурные параметры упорядоченных нанокомпозитов на основе опаловых матриц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Моделирование структурных и дисперсных характеристик нанокомпозитов по данным МУРН и МУРР. Часть II.//Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 11-12. С.12-22.

Условия упрочнения и объемного заполнения структурных пустот трехмерных упорядоченных нанокомпозитов кремнезолями с РЗЭ

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Заполнение структурных пустот опаловых матриц (ОМ) кремнезолями с различными легирующими добавками, включая РЗЭ, лежит в основе синтеза синтетического благородного опала, лазерно-активных сред, оптически прозрачных и люминесцентных материалов.

Использование золь-гель технологий при заполнении порового пространства ОМ предусматривает последовательное многоразовое пропитывание кремнезolem с промежуточными температурными обработками. Однако такой способ обработки под действием капиллярных сил способствует перераспределению геля в пустотах ОМ. Вещество концентрируется на поверхности глобул кремнезема и в зонах их контакта, что приводит к заполнению пустот меньшего размера и перекрытию переходов между пустотами, при этом октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки ОМ, в силу их большего размера, остаются объемно незаполненными. Для объемного заполнения структурных пустот ОМ был предложен способ пропитки золями в комбинации со сверхкритической (СК) сушкой

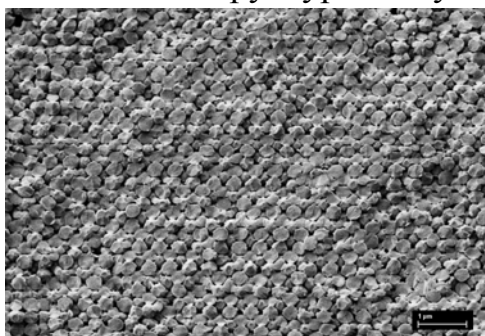


Рис.1 Микрофотография (СЭМ) скола нанокомпозита на основе ОМ после заполнения кремнезолями с РЗЭ и использованием сверхкритической сушки.

введенных в поровое пространство ОМ влажных гелей для получения аэрогелей в пустотах 3D-опалоподобных структур.

Аэрогели относятся к классу мезопористых материалов, в которых полости занимают не менее 50 %, как правило, 90—99 % объёма. По структуре аэрогели представляли собой древовидную сеть из объединённых в кластеры наночастиц размером менее 10 нм и пор размерами достигающих 100 нм. Плотность синтезированных аэрогелей легированных РЗЭ составила 0,004-0,01 г/см³. Формирование аэрогеля в композитах была ограничена размерами пустот, которые частично были

заполнены ксерогелем. После СК обработки плотность композитов увеличилась незначительно, площадь удельной поверхности уменьшилась. Однако образцы композита стали прочнее (5,5-6 по шкале Мооса, до обработки – 4,5). Об увеличении прочности образцов можно судить по электронно микроскопическим исследованиям. На *рис.1* показана микрофотография свежего скола композита, на котором отчетливо видно, что сколы в обработанном в СК условиях образце проходят не по точкам контакта глобул кремнезема в ОМ, а по объему сферических частиц.

Оценка времени срабатывания ресурса масел для авиационных ГТД

Яновский Л.С.^{1,2}, Ежов В.М.^{1,2}, Ильина М.А.^{1,2}

1. ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова», г. Москва

2. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Термоокислительная стабильность является критическим эксплуатационным свойством масел для перспективных авиационных ГТД и, в большей мере, определяет возможности применения и ресурс масла [1].

Для создания авиационных высокотемпературных масел необходимо детальное изучение кинетики изменения их параметров в процессе окисления.

Разработан метод оценки времени срабатывания ресурса масел на основе определения времени достижения предельно допустимых значений параметров масла по скорости их изменения в зависимости от времени и температуры окисления.

Достоверность метода подтверждается сопоставлением полученных данных в [2].

Получены данные по кинематической вязкости, осадкообразованию, коррозионной агрессивности, трибологическим и пенообразующим характеристикам масла, а также влиянию на уплотнительные резины в зависимости от температуры и времени окисления, в том числе, при добавлении воды и контакте уплотнительными резинами.

Получены математические зависимости параметров масла от температуры и времени окисления на основе уравнения Аррениуса.

Определены критические параметры масел различного класса, а также времена достижения предельно допустимых значений их параметров.

Полученные результаты могут быть использованы при создании высокотемпературных масел для ГТД, а также для оценки работоспособности различных масел при заданных температурах.

Список используемой литературы

1. Яновский Л.С., Дмитриенко В.П. и др. Основы авиационной химмотологии. - М.: МАТИ, 2005.
2. Яновский Л.С., Ильина М.А. и др. Исследование термоокислительной стабильности синтетических масел для авиационных ГТД и редукторов вертолётов // Мир нефтепродуктов. – 2021, №2, С. 10-14.

Макроскопические силы в неоднородных растворах полиэлектролитов

Каликин Н.Н.^{1,2}, Будков Ю.А.^{1,2}

1. ИХР РАН им. Г.А. Крестова, Иваново

2. МИЭМ им. А.Н. Тихонова, НИУ ВШЭ, Москва

Разработана теория самосогласованного поля макроскопических сил в пространственно неоднородных растворах гибкоцепных полиэлектролитов. Модель раствора полиэлектролита состоит из полимеризованных гибких катионов и низкомолекулярных анионов, помещенных в сплошную среду с определенной диэлектрической проницаемостью. Большой термодинамический потенциал такой системы записывается как совокупность вклада электростатических взаимодействий в приближении среднего поля, конформационного вклада гибких полимерных цепей, используя выражение И.М. Лифшица, и вклада объемных взаимодействий, описываемых в рамках модели асимметричного решёточного газа. Записывая уравнения Эйлера-Лагранжа (уравнения самосогласованного поля) для построенного функционала с определенными граничными условиями и решая их, можно вычислить профили электростатического потенциала и концентраций катионов и анионов.

Используя разработанный на основе второй теоремы Нётер теоретический подход можно получить выражение для тензора напряжений, состоящего из нескольких стандартных вкладов: гидростатического и электростатического, а также вклада в тензор, определяемого наличием учета конформационного вклада катионов. Решая уравнения самосогласованного поля для одномерного случая щелевой поры и используя условие механического равновесия, можно построить зависимость расклинивающего давления от ширины поры.

Рассчитанные кривые расклинивающего давления между двумя заряженными стенками, погруженными в модельный раствор полиэлектролита, демонстрируют резко немонотонное поведение расклинивающего давления, связанное с эффектом выталкивания полимера из области поры. Влияние данного эффекта также наблюдается на профилях дифференциальной электрической емкости. Помимо этого, было проанализировано влияние учета эффекта диэлектрического рассогласования – различия диэлектрических проницаемостей полимерной цепи и растворителя на профили расклинивающего давления и диэлектрической емкости.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-11-00031).

Изучение каталитического воспламенения смеси дейтерий-воздух над поверхностью металлического Rh методом 3D спектроскопии

Виноградов А.Н.¹, Измайлова Ю.А.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.³,
Леонтьев А.А.¹, Родионов А.И.^{1,4}, Родионов И.Д.^{1,4}, Родионова И.П.^{1,4},
Рубцов Н.М.⁵, Трошин К.Я.⁴, Шамишин И.О.⁵

1. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
2. ИКИ РАН, г. Москва
3. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
4. ИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва
5. ИСМАН им. А.Г. Мержанова РАН, г. Москва

Работа посвящена экспериментальному исследованию горения смеси дейтерий – воздух над поверхностью Rh/Pd при общем давлении 1.7 атм и начальной комнатной температуре методом 3D спектроскопии. Эксперименты проводились с газовой смесью, состоящей из 17% D₂ + 83%-воздух над металлической пленкой Rh (15 мкм), нанесенной на проволоку Pd. Использовались гиперспектрометры видимого и ближнего инфракрасного диапазонов ВИД-3 (400 -1000 нм) и инфракрасного диапазона БИК (900 -1700 нм). Результаты исследования сравниваются с экспериментальными данными, полученными при изучении горения смеси H₂ – воздух методом 4D спектроскопии над поверхностью металлической платины.

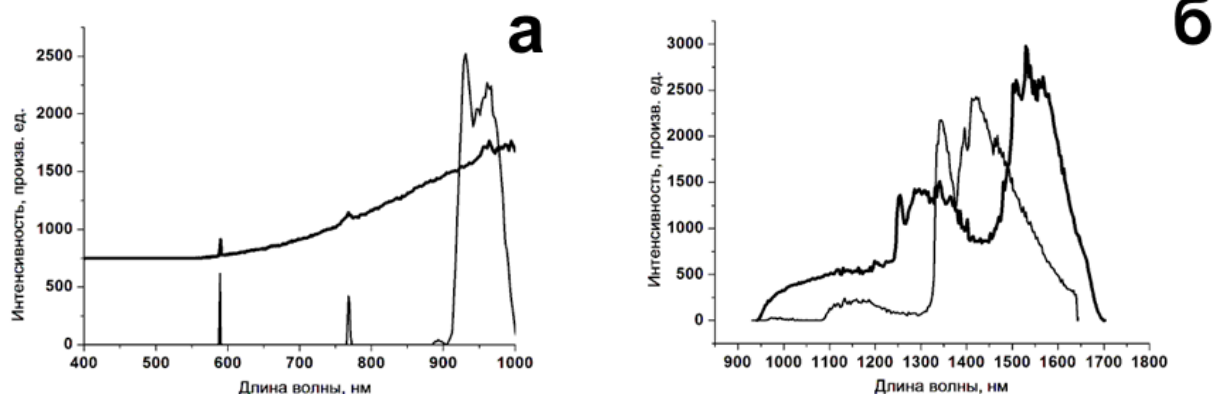


Рис. Спектры излучения пламени H₂/D₂ + воздух тонкая линия 40% H₂ + воздух, толстая линия - 17% D₂ + воздух: (а) – 400 -900 нм; (б) 900-1650 нм.

Взаимосвязь кинетических закономерностей развития микроорганизмов на поверхности полимерной изоляции и ее электрических характеристик

Калинина И.Г., Семенов С.А., Иванов В.Б.
ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва

Практически все известные материалы подвержены биостарению. Успешное решение проблемы защиты материалов от биоповреждения может быть достигнуто исследованиями природы и кинетических закономерностей взаимодействий материалов с биодеструкторами.

Цель работы: анализ влияния наиболее агрессивного гриба *Aspergillus niger*, растущего и в аэробных и анаэробных условиях на полимерную изоляцию электрических проводов, состоящую из лакоткани – внешний слой изоляции и ПВХ-пластиката – ее внутреннего слоя,

Установлено, что изменение электропроводности изоляции при кратковременном воздействии плесневых грибов имеет S-образный характер. Однозначная корреляция увеличения электропроводности с периодом индукции, стадией быстрого роста, временем достижения стационарного количества биомассы на поверхности материала обусловлена сорбцией изоляцией продуктов метаболизма плесневых грибов. Удаление микроорганизмов с поверхности и десорбция продуктов метаболизма при выдерживании изоляции в отсутствие влаги приводит к восстановлению электрического сопротивления изоляции. При более длительном воздействии микроорганизмов изменение электропроводности может стать необратимым в результате контролируемой диффузией десорбции компонентов изоляции. Особенности процессов изменения электропроводности обусловлены продолжительностью развития микроорганизмов, природой материалов и их компонентов. Развитие микроорганизмов на изоляции и изменение электропроводности зависят также от характера поверхности изоляции, внешних факторов, прежде всего температурно-влажностных условий, а также видового состава плесневых грибов.

Предложены кинетические модели, описывающие этот процесс, учитывающие диффузионные характеристики метаболитов в полимерных материалах.

Использование технологии Ленгмюра-Блоджетт для получения высокоупорядоченных слоев на основе полианилина

Каратышова Т.Я., Миронюк В.Н., Гавриков М.В., Глуховской Е.Г.

Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, Саратов

Проводящая форма полианилина (ПАНИ) – соль эмеральдина, организованная в плёночную структуру, обладает большими перспективами применения в качестве электродных материалов для различных областей, в частности для тонкоплёночных фотовольтаических структур. Одним из способов формирования таких структур является метод Ленгмюра-Блоджетт, позволяющий создавать мономолекулярные плёнки с контролем плотности молекул в слое.

Получению на границе раздела воздух-вода однородного высокоупорядоченного ленгмюровского слоя проводящих полимеров (ПП) препятствует ряд проблем. Одним из вариантов решения их предполагается добавление к ПП амфифильных веществ, которые сами по себе способны формировать такие монослои (МС). Для таких смесей сочетание молекул может оказывать положительное влияние на организацию и стабильность ленгмюровского монослоя. В настоящей работе исследовано влияние арахидиновой кислоты (АК) на смешиваемость, стабильность и механические свойства МС полианилина, приготовленные в соотношениях (9:1), (7:3), (1:1), (3:7) и (1:9). Полученные монослои исследовались методом изотерм сжатия. При изменении мольной доли АК в смеси ПАНИ:АК от минимального ($X = 1$) до максимального ($X = 9$) значение избыточной площади монотонно увеличивалось 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.

Полученные результаты позволяют говорить о свойствах плёнок ПАНИ, сформированных методом Ленгмюра. Относительно стабильные ленгмюровские монослои ПАНИ на границе раздела воздух-вода, вплоть до высоких поверхностных давлений (в мольных содержаниях ПАНИ:АК 7:3, 1:1, 3:7 и 1:9), могут быть получены с использованием арахидиновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Строение и протонная проводимость геля – электролита на основе гидратированного диоксида олова и серной кислоты

*Карелин А.И., Писарева А.В., Дремова Н.Н., Писарев Р.В., Надхина С.Е.,
Добровольский Ю.А.*

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

Пластичные образцы гидрата диоксида олова (I), допированные серной кислотой, были исследованы методами колебательной и импедансной спектроскопии, а также рентгенофазового анализа. Установлено, что добавление больших количеств раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ к I при комнатной температуре приводит к адсорбции всей жидкой фазы. Гидратированные ионы H^+ и HSO_4^- адсорбата заполняют поры адсорбента, не изменяя его исходную структуру. В итоге образуется гель – электролит с высокой удельной протонной проводимостью, величина которой зависит от количества адсорбированного раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № госрегистрации AAA-A19-119061890019-5

Платинированный диоксид церия для потенциометрических сенсоров на СО

*Колотова В.С.^{1,2}, Леонова Л.С.¹, Бельмесов А.А.¹, Каюмов Р.Р.¹,
Шмыглева Л.В.¹*

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МФТИ, Долгопрудный

Монооксид углерода – опасный газ для здоровья человека, не обладающий цветом и запахом, поэтому его детектирование является важной задачей, особенно в связи с ростом популярности установки газового и каминного отопления в быту. Наиболее простой и удобный способ обнаружения этого газа – использование потенциометрических сенсоров.

Выбор материала рабочего электрода является одной из главных задач при разработке потенциометрических сенсоров. Одним из перспективных материалов является платина, нанесенная на оксидный носитель для снижения потенциала окисления монооксида углерода. Для протекания реакции окисления СО необходимо присутствие воды и кислорода в атмосфере. Однако использование оксидов металлов переменных степеней окисления позволит избежать этого условия. Подразумевается участие решеточного кислорода в процессе окисления СО и образования кислородсодержащих вакансий. Доступным примером среди оксидов с переменной степенью окисления является диоксид церия CeO_2 . Однако, не смотря на перспективность его использования в потенциометрических сенсорах на СО, в литературе очень мало информации на эту тему. Использование платинированного диоксида церия в качестве чувствительного электрода для электрохимических сенсоров может открыть новые возможности для детектирования монооксида в быту и промышленности. Поэтому целью данной работы было получение материала рабочего электрода твердотельных потенциометрических сенсоров для детектирования монооксида углерода на основе платинированного диоксида церия.

В докладе будут представлены результаты рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, методов лазерной дифракции и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, вольтамперометрии и апробации полученного материала чувствительного электрода в твердотельных потенциометрических сенсорах на монооксид углерода в инертной атмосфере.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ФИЦ ПХФ и МХ РАН (регистрационный № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5).

Влияние состава композиционных пористых частиц целлюлозы на их электрореологические свойства в силиконовом масле

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

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

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

Более 70 лет назад У. Уинслоу обнаружил и описал интересное явление – электрореологический (ЭР) эффект – увеличение эффективной вязкости суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической среде при приложении электрического поля. До сих пор не угасает интерес ученых к электрореологическим жидкостям (ЭРЖ), которые находят применение в мягкой робототехнике, сенсорах, приводах и других высокотехнологичных устройствах. Природа ЭР эффекта заключается в поляризации частиц наполнителя и их последующей организации в колончатые структуры в электрическом поле.

В современном мире экологичность используемых материалов является важным аспектом. Поэтому ЭРЖ, наполненные частицами биополимеров привлекают особое внимание. Недавно был обнаружен высокий ЭР эффект высокопористых частиц хитозана в силиконовом и оливковом маслах при низкой концентрации (≤ 1 масс.%) [1]. Другим биополимером, обладающим ЭР активностью, является целлюлоза – самый распространенный полисахарид на планете. В зависимости от исходных материалов и методов получения можно выделить частицы, отличающиеся по степени кристалличности, размеру и морфологии. Однако о получении высокопористых частиц целлюлозы в литературе не сообщается, поэтому целью данной работы является получение такого типа частиц целлюлозы и исследование ЭР свойств их суспензий в силиконовом масле.

В виду высокой прочности фибрилл целлюлоза нерастворима в большинстве органических растворителей, поэтому для получения высокопористых частиц методом криолиофилизационной сушки был выбран подход формирования частиц из наностержней целлюлозы с применением связующего. Получены высокопористые композиционные частицы целлюлозы с полиэтиленгликолем при различном содержании связующего полимера (1, 5, 10 и 50 масс.%). Частицы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Реологическое поведение 1 масс.% суспензий всех типов частиц в силиконовом масле исследовано без и под действием электрического поля. В докладе обсуждаются особенности применения высокопористых частиц для ЭРЖ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 22-73-10081).

Литература

[1] Kuznetsov N. M. et al.// *Mater. Today Chem.* 2022. V. 26. P. 101066.

**Фотохимическое замещение в цис-диамминбис-(2,2'-
дипиридил)рутении(II), перспективном для применения в
фотохимиотерапии**

*Кокоренко А.А.^{1,2}, Поздняков И.П.^{1,2}, Михейлис А.В.^{1,2}, Мельников А.А.³,
Васильченко Д.Б.⁴, Глебов Е.М.^{1,2}*

1. Новосибирский государственный университет, Новосибирск
2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
3. ИСАН, Троицк, Москва
4. ИНХ СО РАН, Новосибирск

Последние десятилетия координационные соединения активно применяются в области фотокатализа и фотохимиотерапии, в частности комплексные соединения платиновых металлов. Один из наиболее изученных в отношении фотохимии комплексов, трис-(2,2-дипиридил)рутений(II), является комплексом-прототипом для других полипиридиновых комплексов рутения [1], в том числе для изучаемого $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Исследуемое соединение перспективно для применения в противораковой терапии, поскольку в отличие от координационных соединений платины(II) они проявляют высокую цитотоксичность только после фотоактивации, эффективно связываясь с ДНК даже при малых концентрациях [2]. Это может значительно повысить терапевтический индекс противоопухолевых препаратов и пролекарств при использовании данного комплекса.

В ходе работы был установлен механизм фотоаквации в координационной сфере дипиридилного комплекса рутения. Методом стационарного фотолиза установлено, что конечным продуктом фотохимического превращения действительно является $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Методом лазерного импульсного фотолиза определено последовательное замещение аммиачных лигандов на молекулы воды. Методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии определена предшествующая аквации стадия - колебательная релаксация в триплетно-возбужденном состоянии комплекса (³ПЗМЛ) после его образования.

1. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence // Coord. Chem. Rev. 1988, Vol. 84, P. 85–277.
2. Pauly M., Kayser I., Schmitz M., Dicato M., Guerzo A. D., Kolber I., Moucheron C., Mesmaeker A. K.-D. In vitro inhibition of gene transcription by novel photo-activated polyaaromatic ruthenium(II) complexes // Chem. Comm. 2002, Vol. 10, P. 1086–1087.

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

Исследование электрохимической стабильности высоковольтных борсодержащих электролитов для литий-ионных аккумуляторов

Колмаков В.Г.^{1,2}, Евщик Е.Ю.¹, Шиховцева А.В.¹, Кислов Д.А.¹, Борисевич С.С.¹

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

2. МГУПП, Москва

В текущий момент ограничивающим фактором всё повышающейся плотности энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), является недостаточная электрохимическая устойчивость популярных электролитов, представляющих собой 1–1.5 М раствор LiPF₆ в базовых смесях линейных и циклических карбонатов с функциональными добавками. Подобные составы стабильны только до ≤ 4.3 В[1], что затрудняет использование с ними высоковольтных катодных материалов (ВВКМ). Для дальнейшего улучшения плотности энергии ЛИА могут быть использованы ВВКМ с напряжением разряда ≥ 4.5 В. В связи с этим набирают популярность разработки составов электролитов, устойчивых к анодному окислению при потенциалах выше 5 В, например, борсодержащие электролиты, которые показывают более высокую электрохимическую устойчивость.

В данной работе рассматривается электрохимическая стабильность литийпроводящих электролитов на основе соли LiDFOB с концентрацией 0.5, 0.75 и 1 Мв смесях растворителей EC/DMC 1:1(v) и SL/DMC 1:1(v). Растворы электролитов приготовлены в аргоновом боксе. Окно электрохимической устойчивости электролита определяли методом линейной развертки потенциала в электрохимических ячейках с инертными электродами. Измерения проводили в диапазоне от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0 В для определения потенциала восстановления и от НРЦ до 5.99 В для определения потенциала окисления раствора электролита.

Было показано, что окислительная стабильность электролитов зависит от состава растворителей и в меньшей степени определяется концентрацией соли. Процессы окисления электролитов на основе ЕС начинаются при потенциале около 5В, а на основе SL - при 5.1В и выше. Наиболее стабильным можно считать состав 1 MLiDFOB в смеси SL/DMC, процессы окисления в котором начинаются при потенциалах выше 5.2В.

1. Aurbach D. et al. Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 165, № 2. P. 491–499.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00846).

Влияние природы боковых групп полярных полимеров на структурные особенности плёнок, сформированных в направленном электрическом поле

Комова Н.Н.

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

Нетрадиционные методы синтеза и модификации полимерных материалов под действием электрических и магнитных полей, переменного электрического поля и электромагнитного излучения приобретают все большую актуальность. Формирования полимерных структур под действием различных внешних факторов приводит к изменениям характеристик материалов и предопределяет их конечные свойства и применение. Модификация полимерной структуры под действием электрических полей наиболее эффективна в отношении полярных полимеров. Полярность полимерной цепи в большинстве случаев определяется характером и природой боковых функциональных групп. Результат действия на эти группы электрического поля будет определять и структурную организацию полимерной системы, частью которой эти группы являются. Оценка такого влияния в работе изучена на полимерах, отличающихся в значительной степени своими боковыми группами: хлорсульфированный полиэтилен ($\{[-(\text{CH}_2)_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_3-]_{12}-[-\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})-]_{17}-\}_n$) (ХСПЭ) и бутадиен-нитрильный каучук $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n-[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_m$ (БНКС).

Плёнки полимеров получали нанесением из раствора в хлороформе на медные пластины под действием направленного постоянного электрического поля, для чего к пластинам подключали полюса источника постоянного тока напряжением 100 В. В обоих случаях сформированные в постоянном электрическом поле плёнки обладают структурными особенностями и электротехническими характеристиками, отличными от плёнок, сформированных вне поля. Выявлены существенные различия в механизмах структурной организации полученных плёнок. Действие электрического поля на плёнки БНКС и ХСПЭ приводит к увеличению электрического сопротивления, но электроёмкость для системы с боковыми группами -CN (БНКС) уменьшается по экспоненциальной зависимости, а для системы с группами -SO₂Cl и -Cl (ХСПЭ)- температурная зависимость электроёмкости имеет несколько экстремальных значений. В этой системе, при действии поля происходит более сложный процесс структурирования, что отражается в уменьшении интенсивности релаксационных переходов. Методом КР показано, что при действии электрического поля в процессе формирования плёнок БНКС концентрация двойных связей уменьшается, а в плёнках ХСПЭ – растёт.

Миграционные явления при экспериментальном определении параметров самовоспламенения материалов

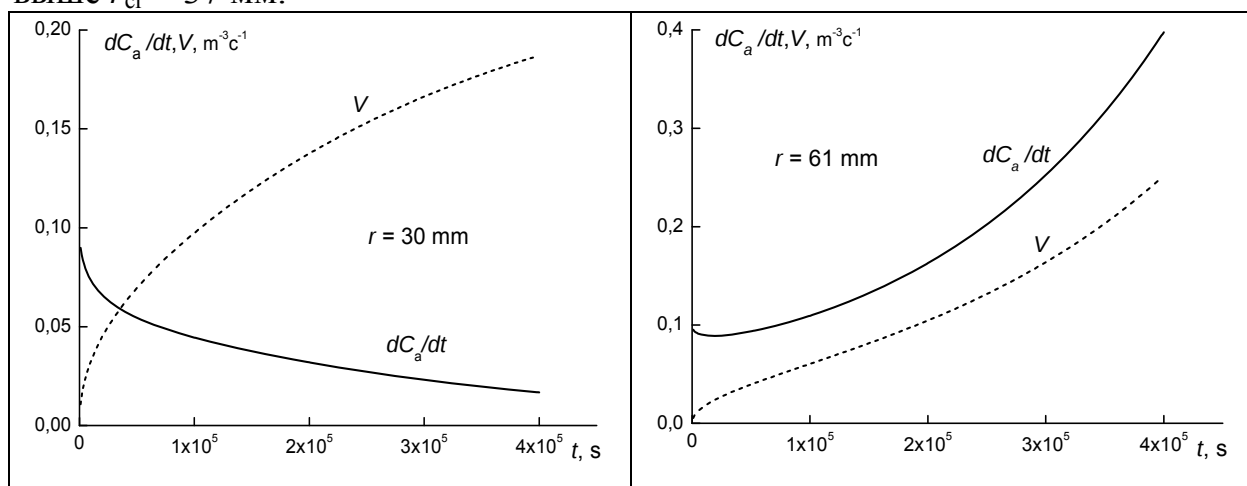
Милёхин Ю.М., Контелов А.А., Астахова Л.К., Rogozina A.A.
ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский

При определении параметров самовоспламенения (теплового взрыва) энергетических материалов в изопериболическом режиме исследуемые образцы предварительно герметизируют либо размещают в термостате в открытом виде. В последнем случае неизбежна миграция промежуточных газообразных продуктов – активных частиц (АЧ), катализирующих реакцию разложения, в окружающую среду. Это явление приводит к неверной оценке параметров теплового взрыва материалов, содержащих нитроэфирные пластификаторы. Уравнение диффузии для этого случая в сферической геометрии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \beta C + w,$$

где C – концентрация АЧ, D – коэффициент диффузии, β – разность между константами скорости размножения АЧ и их нейтрализации стабилизаторами (при их единичной концентрации), w – скорость образования АЧ только из исходных продуктов.

Результаты решения этого уравнения применительно к энергетическому материалу типа NEPE [1] обсуждаются в докладе. Из решения, в частности, следует существование диффузионного критического размера образцов (r_{cr}). На рисунке приведены примеры расчета [2] скорости изменения средней концентрации АЧ в образце dC_a/dt и скорости их миграции в окружающую среду V в расчете на единицу объема для образцов, радиус которых ниже и выше $r_{cr} = 37$ мм.



[1] Контелов А.А., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Контелов И.А., Rogozina A.A. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033-1040.

[2] Милёхин Ю.М., Контелов А.А., Астахова Л.К., Rogozina A.A. // Горение и взрыв. 2023. Т. 16. (в печати).

Синергизм кобальта и платины в катализе селективного окисления СО на цеолитах Co/Pt/ZSM-5, полученных на основе ацетатных комплексов платины

*Кротова И.Н.¹, Коришунова М.А.¹, Удалова О.В.², Столяров В.П.³,
Ростовщикова Т.Н.¹, Шилина М.И.¹*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва
3. ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

Цеолиты, модифицированные катионами Co и Pt представляют особый интерес как катализаторы селективного окисления СО в рамках получения сверхчистого водорода для топливных элементов [1]. Улучшить характеристики и снизить содержание благородного металла в катализаторе позволяет подбор промоторов, носителя и условий синтеза.

В настоящей работе в качестве источника благородного металла использован ацетатный комплекс платины $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,5}$, полученный по методике [2]. Моно- и биметаллические Pt- и Co- модифицированные цеолиты ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30 и 55) с содержанием Pt 0,05-0,3 % масс. и Co - 2,5% масс. получены методом последовательной пропитки по влагоемкости и испытаны в реакции селективного окисления СО. По данным СЭМ и ПЭМ Pt и Co распределены равномерно по поверхности образцов. Изменения в электронном состоянии платины и кобальта при нанесении на поверхность цеолита и в условиях катализа проанализированы методами РФЭС и ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода. РФЭ спектры $\text{Pt}4f_{7/2}$ катализатора 0,3Pt/Z включают две компоненты, энергия связи одной из которых (74,5 эВ) близка к значению 74,3 эВ ($\text{Pt}^{2+\delta}$) в исходном комплексе платины, а вторая - с энергией 72,7 эВ (PtO). В биметаллических системах 2,5Co/0,1Pt/Z появляется восстановленная форма Pt^0 ($E_{\text{св}}=71,4\text{эВ}$) и увеличивается доля окисленных форм Co^{3+} по сравнению с монометаллическим аналогом 2,5Co/Z. Изменения в электронном состоянии металлов подтверждаются и данными ИК спектроскопии адсорбированного СО. Синтезированные образцы проявляют высокую активность в реакции селективного окисления СО в избытке водорода (PROX). Температурный интервал, при котором происходит полная очистка водорода от СО на композитах 2,5Co/0,1Pt/Z, модифицированных на основе ацетатного комплекса платины, составляет 50-130°C, что превышает интервал поддержания 100% конверсии СО на аналогичных Pt-содержащих катализаторах, полученных из традиционных прекурсоров.

Работа выполнена при поддержке программы развития МГУ.

[1] M. Shilina, I. Krotova et al. Hydrogen. 2023. Vol. 4, № 1. P.154-173.

[2] N.V. Cherkashina, D.I. Kochubey, V.V. Kanazhevskiy et al. // Inorg. Chem. 2014, 53, 8397–8406.

Люминесцентные свойства боратовольфраматов $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y(\text{BWO}_6)$, полученных методом Печини

Крутько В.А.¹, Комова М.Г.¹, Поминова Д.В.², Столяров И.П.¹

1. ИОНХ РАН, Москва

2. ИОФ РАН, Москва

Боратовольфрамат лантана LaBWO_6 – химически- и термостойкое соединение было получено при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. LaBWO_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. P2_1), что предполагает наличие у него ряда функциональных свойств (люминесцентных, нелинейно-оптических, гиротропных и др.). Такой набор свойств позволяет использовать LaBWO_6 в качестве матрицы для создания преобразующих люминофоров для получения белых светодиодов. С этой целью для получения люминесценции в видимой области матрицу LaBWO_6 допируют различными ионами редкоземельных элементов ($\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), которые определяют спектральный состав излучения люминофора. Использование ультрафиолетового (УФ) источника для возбуждения люминесценции таких люминофоров оказывает вредное воздействие на организм человека. Ап-конверсионные люминофоры, возбуждение которых можно осуществлять в инфракрасном (ИК) диапазоне, лишены этих недостатков.

Для получения ап-конверсионных люминофоров матрицу LaBWO_6 допировали Yb^{3+} и Er^{3+} , первый из которых выполняет роль сенсibilизатора, а второй – активатора люминесценции. Синтез $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ проводили золь-гель (Печини) методом с лимонной кислотой и маннитом при использовании различных исходных реактивов. Полученные материалы исследовали методами РФА, ДТА, ИК и электронной микроскопии. Зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ при возбуждении лазером ближнего ИК диапазона (974 нм). Проанализированы спектральные характеристики (энергетический выход, $\text{Ben}, \%$ и отношение интенсивностей в красной и зеленой частях спектра) синтезированных боратовольфраматов. В работе обсуждается характер влияния исходных реактивов на свойства люминофоров. Показано, что $\text{Ben}, \%$, зависит не только от условий синтеза люминофоров (метод синтеза, схема термической обработки прекурсора), но также от выбора исходных реактивов для их получения. Среди люминофоров одного состава $\text{La}_{0.96}\text{Yb}_{0.03}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$, образец, полученный из нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и ацетатов $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имел выход в 2 раза больше ($\text{Ben}=0.26\%$), по сравнению с таковым, полученным из оксидов РЗЭ Ln_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

Применение метода конечных элементов в задаче определения механических свойств пористых частиц на основе диацетата целлюлозы

*Никуленкова О.В.¹, Крупнин А.Е.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Малахов С.Н.¹,
Чвалун С.Н.^{1,2}, Кузнецов Н.М.¹*

1. НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия
2. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Полимерные материалы находят всё большее применение в различных областях науки и техники. Так, пористые полимерные микрочастицы являются универсальным наполнителем для различных систем – от изделий биомедицинского назначения до стимул-чувствительных материалов. Известно, что вклад наполнителя в свойства композиционного материала имеет решающее значение, поэтому актуальной является задача определения механических характеристик отдельных частиц. В настоящее время широкое применение находят расчетно-экспериментальные методы оценки механических свойств, в том числе метод конечных элементов.

В представленной работе исследовано механическое поведение пористых частиц диацетата целлюлозы, полученных методом криолиофилизационной сушки, в испытаниях на сжатие между параллельными пластинами. По результатам визуализации методом растровой электронной микроскопии построены трехмерные модели частиц различных диаметров. В ходе решения задачи обратного проектирования с применением метода конечных элементов определены механические характеристики индивидуальных частиц: модуль Юнга, коэффициент Пуассона, предел текучести и касательный модуль упругости. Построена билинейная диаграмма деформирования, учитывающая пластическое поведение материала частиц. По результатам расчета проведена верификация результатов на частицах большего диаметра.

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

Композиционные материалы на основе матриц полиуретана и поли(стирол-бутадиен-стирол)а для 3D печати

*Кузнецов Н.М.¹, Зырянова Е.И.^{1,2}, Пак С.В.^{1,2}, Крупнин А.Е.¹, Банин Е.П.¹,
Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия
2. МФТИ (НИУ), Долгопрудный, Россия
3. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Сердечная недостаточность занимает одно из первых мест в мире среди причин смертности людей, поэтому одним из направлений развития медицинских технологий является создание устройства, поддерживающего сократительную функцию сердечной мышцы. Перспективным вариантом является сетчатый каркас из упругого материала, предотвращающий патологическое увеличение объема сердца, и в перспективе способствующий его сокращению. Создание такого типа устройств требует применения особых «умных» материалов, в частности диэлектрических эластомерных актуаторов (ДЭА).

В простейшем случае ДЭА представляют собой мембрану с нанесенными на поверхность электродами. При приложении электрического поля происходит изменение толщины материала за счет возникающего между электродами давления Максвелла. На величину отклика влияют не только величина приложенного электрического напряжения и толщина мембраны, но и физические параметры эластомера – модуль упругости и диэлектрическая проницаемость. Таким образом, увеличить отклик материала на внешний стимул можно за счет увеличения диэлектрической проницаемости при сохранении или снижении значения модуля Юнга.

Целью представленного исследования стало создание композиционных материалов с улучшенными электрофизическими свойствами. В качестве матрицы были выбраны коммерчески доступные филаменты для 3D печати на основе полиуретана и поли(стирол-бутадиен-стирол)а (TPU 95-A, TPU Rec, SBS Watson). Полимерные матрицы наполняли металлическими частицами серебра или алюминия в концентрации 1, 5 и 10 масс.%. Смешение композиционных материалов производили в экструдере при температуре 210°C и 190°C для полистирол-бутадиновой и полиуретановых матриц, соответственно. Механические и электрофизические свойства материалов были исследованы при проведении механических испытаний на одноосное растяжение и при анализе диэлектрических спектров в широком диапазоне частот. Показана пригодность полученных материалов для 3D печати.

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

Влияние щелочной активации на пористую структуру гидротермального углерода, синтезированного из шрота подсолнечника

Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Буракова И.В., Тимиргалиев А.Н., Бадин Д.А.
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов

Быстро развивающимся направлением, занимающим особую нишу, является разработка технологий создания и использования новых сорбционных материалов, изготовленных из вторичного сырья. Такой подход позволяет минимизировать нагрузку на окружающую среду и экономить природные ресурсы.

В данной работе исследована линейка образцов гидротермального углерода (ГТУ), синтезированного из шрота подсолнечника, имеющего различную степень щелочной активации. Известно, что углерод, полученный карбонизацией шрота подсолнечника, имеет макропористую структуру. Активация способствует образованию мезо- и микропор. Анализ пористой структуры полученного ГТУ представлен в табл. 1.

Таблица 1. Анализ пористой структуры полученного ГТУ.

Соотношение компонентов ГТУ : КОН	$S_{БЭТ}$, м ² /г	S_{DFT} , м ² /г	V_{DFT} , см ³ /г
1:3	2137 м ² /г	2037,9 м ² /г	1,003 см ³ /г
1:6	3245 м ² /г	2082 м ² /г	1,582 см ³ /г

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения структуры гидротермального углерода после щелочной активации.

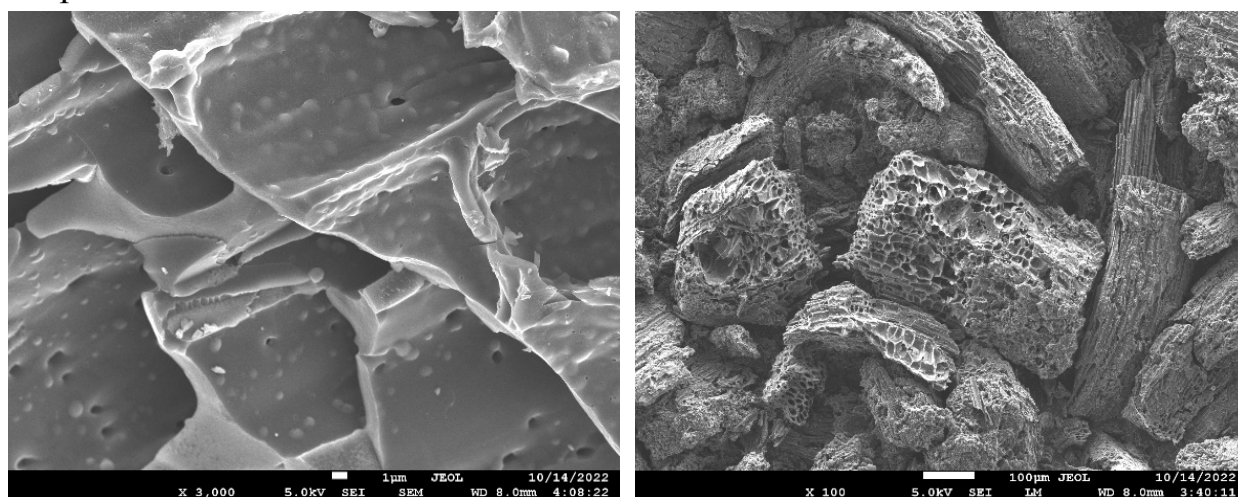


Рисунок 1 – Структура гидротермального углерода после щелочной активации

Таким образом, щелочная активация является стратегией формирования иерархической пористости и увеличения площади поверхности гидротермального углерода, синтезированного из шрота подсолнечника.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Исследование пенообразующих свойств водных растворов гидрофобно-модифицированных полиакрилатов

Курбанбаева А.Э., Холмунинова Д.А.

Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики
Узбекистан, г. Ташкент

Одной из важных характеристик высокомолекулярных ПАВ (ВМПАВ), имеющих большое практическое значение, является их пенообразующая способность. При этом макромолекулы ВМПАВ образуют на поверхности раздела фаз вязкие, гелеобразные структурированные адсорбционные слои, обладающие механической прочностью.

Для исследованных сополимеров наблюдалось увеличение объема пены с повышением концентрации растворов до $5-10 \text{ кг/м}^3$, после чего пенообразование несколько снижалось. Увеличение объема пены с повышением концентрации связано с достижением ККМ, при которой происходит мицеллообразование в объеме раствора и формируется насыщенный адсорбционный слой, обладающий наибольшей механической прочностью. Дальнейшее повышение концентрации раствора увеличивает вязкость системы, что затрудняет перемещение молекул из объема раствора в поверхностный слой, в результате пенообразование снижается. Пенообразующая способность исследованных ВМПАВ зависит от структуры полимеров и свойств образуемых или адсорбционных слоев. При прочих равных условиях пенообразующая способность растворов СМЭАСГМАК выше, чем СДЭАСГМАК. Это, по-видимому, связано с образованием в растворах СДЭАСГМАК внутримолекулярных водородных связей между двумя ОН-группами, расположенными рядом, что обуславливает образование более компактных структур в растворе и уменьшает пространственное строение образование. В растворах СМЭАСГМАК образование межмолекулярных водородных связей способствует образованию трехмерной пространственной структуры и повышению прочности адсорбционных слоев.

Синтез и фотохимические свойства новой бифотохромной диады на основе 8-окси-(2-пирен-1-ил-винил)хинолина

Ли В.М., Будыка М.Ф, Гавришова Т.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Разработан метод синтеза новой бифотохромной диады D8 на основе 8-окси-(2-пирен-1-ил-винил)хинолина (схема 1) и исследованы ее фотохимические свойства.

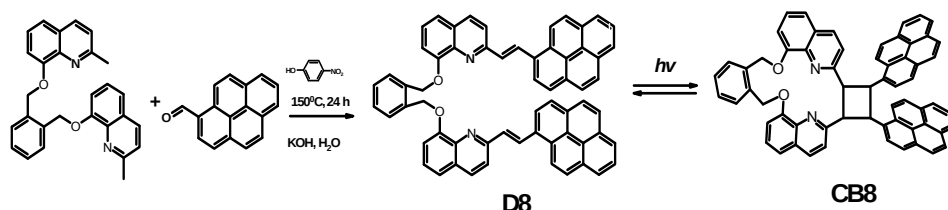


Схема 1. Синтез диады D8 и реакция обратимого ФЦП в циклобутан CB8.

Основные спектральные изменения при облучении диады D8 длинноволновым светом с $\lambda = 442$ нм (рис. 1) связаны с реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), приводящей к тетразамещенному производному циклобутана CB8 (схема 1). При облучении раствора циклобутана CB8 коротковолновым светом с $\lambda = 316$ нм наблюдалась обратная реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП), что позволяло регенерировать исходную диаду с высокой степенью конверсии (рис. 2). Таким образом, система "D8 – CB8" представляет собой фотохром нового типа, функционирующий на основе реакции [2+2] ФЦП. Переключение между открытой (D8) и закрытой (CB8) формами нового фотохрома достигается за счет выбора длины волны облучения.

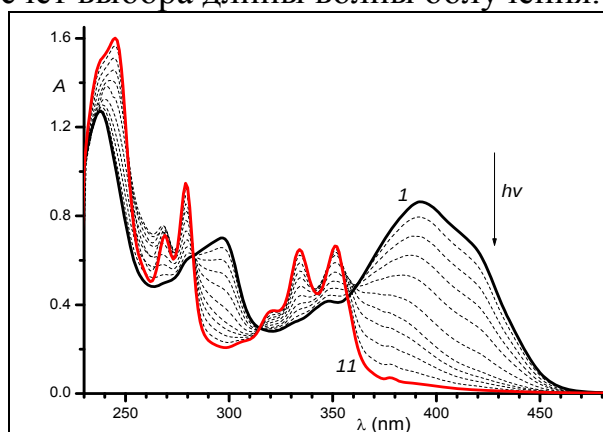


Рис. 1. Спектральные изменения при облучении диады D8 светом с $\lambda = 442$ нм.

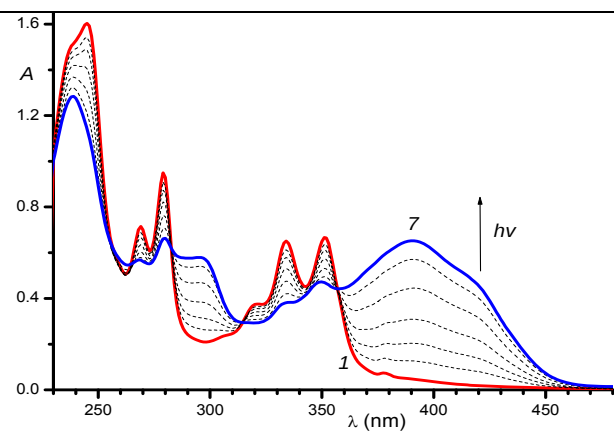


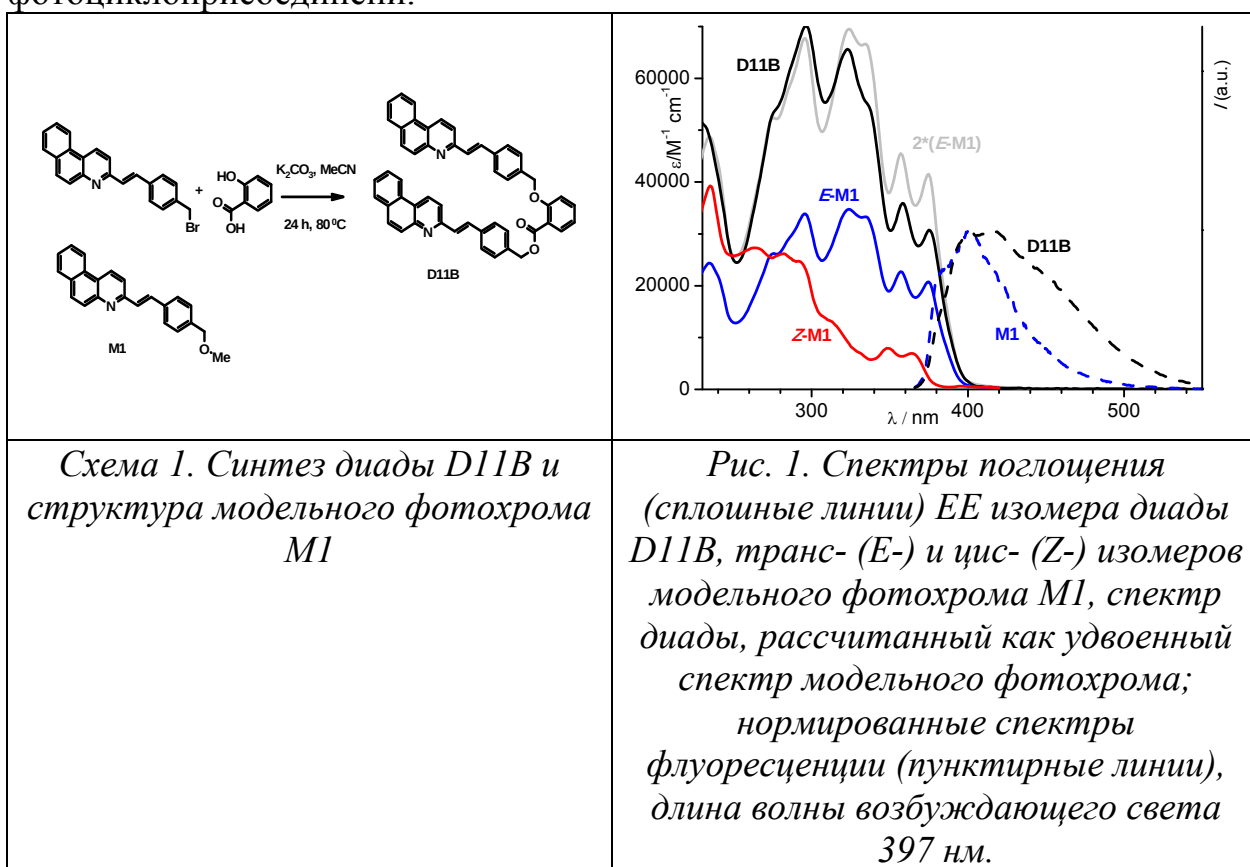
Рис. 2. Спектральные изменения при облучении циклобутана CB8 светом с $\lambda = 316$ нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Синтез и спектральные свойства бифотохромной диады, содержащей фрагменты 3-(4-оксиметил)стирилбензо[*f*]хинолина и салициловой кислоты

Ли В.М., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Разработан метод синтеза бифотохромной диады D11B, содержащей фрагменты 3-(4-оксиметил)стирилбензо[*f*]хинолина и салициловой кислоты. Свойства диады исследованы в сравнении со свойствами модельного фотохрома M1 (схема 1). Предполагается, что диада будет примером фотохрома нового типа, функционирующего по механизму реакции [2+2]-фотоциклоприсоединени.



Экспериментальный спектр поглощения *EE* изомера диады D11B отличается от модельного спектра, полученного как сумма спектров двух *транс*-изомеров фотохрома M1 (рис. 1), что свидетельствует о наличии взаимодействия между фотохромами в диаде в основном S_0 состоянии. Батофлорный сдвиг и уширение спектра флуоресценции диады по сравнению со спектром модельного фотохрома свидетельствует об образовании внутримолекулярных эксимеров в возбужденном S_1 состоянии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Фотохимические свойства бифотохромной диады на основе фрагментов 3-(4-метиленистирил)бензо[*f*]хинолина и 2-оксибензойной кислоты

Ли В.М., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

Исследованы фотохимические свойства бифотохромной диады D11B, в которой фрагменты 3-(4-метиленистирил)бензо[*f*]хинолина (SBQ) связаны друг с другом посредством остатка 2-оксибензойной кислоты. Показано, что при облучении раствора диады в EtOH-CH₂Cl₂ светом с $\lambda = 372$ нм наблюдается обратимая *E-Z*-фотоизомеризация (ФИ) SBQ-фрагментов и реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), приводящая к тетразамещенному производному циклобутана (CB11B, схема 1).

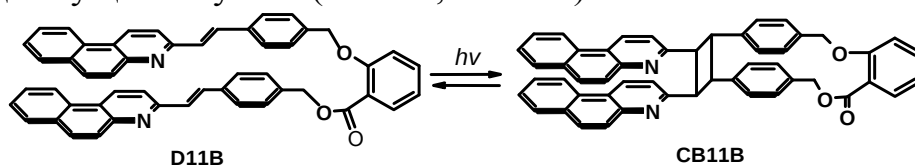


Схема 1. Реакция [2+2] ФЦП с участием *EE*-изомера диады D11B

Поскольку реакция ФИ протекает обратимо, а циклобутан не поглощает свет с $\lambda = 372$ нм, постепенно вся диада D11B подвергается ФЦП и образование CB11B происходит практически количественно, рис.1.

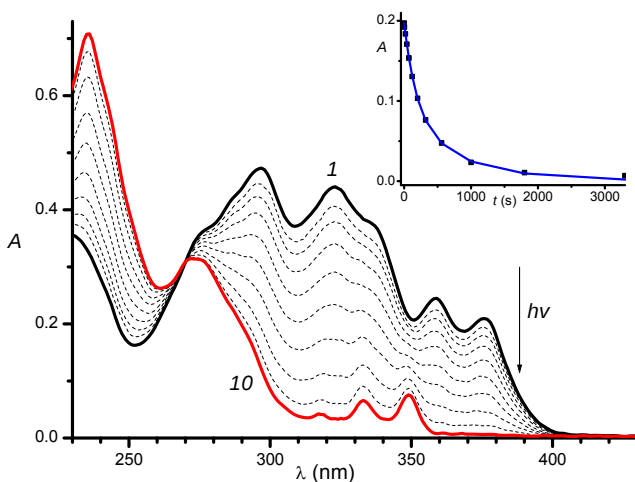


Рис. 1. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады D11B (6.8×10^{-6} M) светом с длиной волны 372 нм, интенсивность 1.8×10^{-10} эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, время фотолиза (1) – (10) 0 – 3300 с. Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 372 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая.

При облучении циклобутана CB11B коротковолновым светом с $\lambda = 260$ нм наблюдается обратная реакция раскрытия циклобутанового кольца (ретро-ФЦП), что позволяет использовать диаду D11B в качестве фотохрома нового типа, функционирующего по механизму реакции как ФИ, так и ФЦП. В последнем случае диада и циклобутан являются, соответственно, открытой и закрытой формами нового фотохрома.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Прогнозирование ионности ионных жидкостей методом машинного обучения

Макаров Д.М., Фадеева Ю.А., Шмуклер Л.Э.
ИХР РАН, Иваново

В настоящее время существует большой интерес к ионным жидкостям (ILs) – солям, плавящимся при температуре окружающей среды. ILs демонстрируют некоторые уникальные физико-химические свойства, такие как низкое давление паров, высокая термическая стабильность, низкая воспламеняемость и высокая ионная проводимость. Для поиска новых ILs с желаемыми свойствами необходимы эффективные подходы к их виртуальному скринингу и прогнозированию свойств, основанные исключительно на знании структур входящих в их состав ионов.

Данная работа направлена на разработку классификационной модели для прогнозирования ионности ионных жидкостей с помощью методов машинного обучения. Под термином “ионность” в работе понимается степень распада вещества на отдельные ионы по сравнению с нейтральными ионными парами или более крупными агрегатами. Для оценки ионности был взят подход Уолдена, при котором ионные жидкости сравниваются с разбавленным раствором KCl. Ионные жидкости, попадающие ниже или выше идеальной линии KCl, классифицируются как высоко или низко ионные, соответственно.

Обучение моделей проводили на наборе данных, включавших 146 ILs с высокой ионностью и 115 солей с низкой. В работе была обсуждена и сравнена производительность различных алгоритмов моделирования и дескрипторов (квантово-химических, молекулярных, отпечатков пальцев), используемых при создании моделей. В качестве окончательной была выбрана модель случайного леса с пятью дескрипторами, которая имела 80% правильных ответов при 5-кратной перекрестной проверке. Была проведена интерпретация разработанной модели.

Ожидается, что созданная модель станет полезным инструментом для скрининга новых ионных жидкостей с целью поиска кандидатов с высокой ионностью, пригодных для применения в электрохимических устройствах.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2021-579).

Стабильность композиционных материалов СВМПЭ-бор при окислении кислородом воздуха

Маклакова И.А., Крашенинников В.Г., Бобрешов С.П., Новокшинова Л.А.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Синтезированные методом полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) композиционные материалы на основе СВМПЭ и бора с различной степенью наполнения были испытаны в дифференциальном сканирующем калориметре при температуре 160°C в потоке воздуха. Определён индукционный период, характеризующий стабильность материала и его сопротивление окислению.

Показатель времени окислительной индукции рассчитывали как время от начала подачи воздуха до начала экзотермического окисления. Характерный вид изотерм представлен на рисунке.

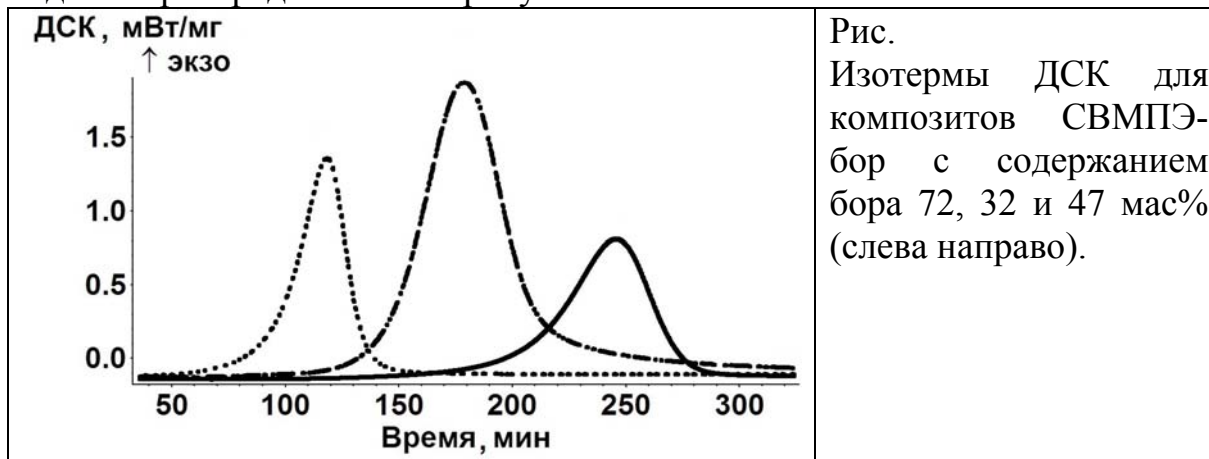


Рис.
Изотермы ДСК для композитов СВМПЭ-бор с содержанием бора 72, 32 и 47 мас% (слева направо).

Для всех образцов композитов СВМПЭ-бор время начала окисления составляет не меньше часа, среднее время до начала окисления – 135 минут. Наибольшее значение показателя времени окислительной индукции – 3,5 часа – показал образец с содержанием бора 52 мас.% (30 об.%).

Заметно, что при высокой термоокислительной стабильности процесс окисления протекает менее интенсивно, с ростом времени окислительной индукции пик на изотерме становится шире.

Также разница термоокислительной стабильности проявляется при проведении ТГА в токе воздуха. Сравнение кривых сгорания для чистого СВМПЭ и композитов с разной концентрацией наполнителя показало, что в небольшой концентрации (20-30мас.%) бор является стабилизатором окисления полимерной матрицы. Тогда как повышение концентрации наполнителя приводит к увеличению скорости окисления материала.

Работа выполнена в рамках Госзадания № FFZE-2022-0009

Конверсия нафтено-ароматических углеводородов дизельной фракции путем глубокого каталитического крекинга на цеолитных катализаторах

Малявин В.В., Атласов В.Р., Дементьев К.И.
ИНХС РАН, Москва

Большая концентрация нафтено-ароматических углеводородов содержится в легком газойле установки замедленного коксования, представляющая малую ценность в своем исходном виде.

Глубокий каталитический крекинг может способствовать валоризации данного продукта, поскольку позволяет селективно получать легкие олефины – ценное сырье для нефтехимии.

Тетралин и 1,5-диметилтетралин были выбраны в качестве модельных углеводородов легкого газойля установки замедленного коксования.

Эксперименты проводились на лабораторной установке SCT-MAT компании Grace Davison при следующих условиях: $T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K/C=3,6$, обратная массовая скорость – 84 ч^{-1} . Цеолитные катализаторы, использованные в работе – Y, Beta, ZSM-5 и их смеси в равных соотношениях.

При крекинге тетралина на смеси катализаторов Y и Beta наблюдается синергетический эффект – выход пропилена составил выше 14% масс., тогда как при его крекинге на чистых Y и Beta составляет 8,1% и 10% соответственно. Крекинг 1,5-диметилтетралина показал, что разрыв в алифатическом кольце происходит в положении 1-9 и 3-4, поскольку содержание н-бутиленов и н-бутана в составе бутан-бутиленовой фракции составляет 70-75%, также наблюдается отрицательный синергетический эффект при использовании в смеси катализатора Y как с ZSM-5, так и с Beta из-за интенсификации реакций переноса водорода, ввиду чего возрастает выход нафталинов.

Закономерности превращения этанола в 1-бутанол на биметаллических катализаторах, содержащих медь и металлы триады железа

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

В последние годы в качестве альтернативных источников энергии для двигателей внутреннего сгорания предпочтение отдается топливам на основе спирта, содержащим этанол или бутанол-1. Применение смешанных этанольно-бензиновых смесей позволяет снизить количество выбросов CO, CO₂, NO_x. Однако, этанол в сравнении с бутанолом-1 имеет ряд недостатков, которые существенно усложняют его использование в качестве добавки к топливу. Спирты с более высокой молекулярной массой, например, бутанол-1, обладают лучшими эксплуатационными свойствами: более высокая теплотворная способность (29.2 МДж/л), меньшая гигроскопичность и соответственно меньшая коррозионная активность. Несмотря на эти преимущества, использование бутанола-1 в больших масштабах ограничено высокой стоимостью и сложностью аппаратного оформления оксосинтеза, являющегося основным промышленным способом его получения. Одним из способов интенсификации процесса является подбор более оптимальных катализаторов.

В ходе работы было исследовано влияние промотирования катализатора состава Cu/Al₂O₃ металлами триады железа (Ni, Co, Fe). Выявлено, что наибольший выход целевых продуктов достигается на медь-никелевых системах с соотношением металлов 4:1. При введении промотирующего металла в состав катализатора изменяется регион кислотности с 211 в случае медного катализатора, до 200 для медно-никелевого, что приводит к появлению дополнительного количества сильных кислотных центров, которые, вероятно, интенсифицируют стадию хемосорбции, что способствует увеличению конверсии этанола. В свою очередь слабые кислотные центры, предположительно, увеличивают скорость стадии альдольной конденсации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 21-13-00457).

Особенности резонансного захвата электронов структурными аналогами ванилина

Маркова А.В., Таюпов М.М., Пшеничнюк С.А.
ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов низких энергий (0-15 эВ) исследованы молекулы ванилина, изованилина и орто-ванилина.

Ванилин содержится в виде гликозида в плодах и листьях растений рода ваниль и является основным компонентом экстракта ванили. Так же его синтезируют из нефтехимического сырья. Применяется в качестве ароматизатора в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Изованилин является изомером ванилина. Орто-ванилин (2-гидрокси-3-метоксибензальдегид) представляет собой твердое органическое вещество, присутствующее в экстрактах и эфирных маслах многих растений, обладает умеренными противогрибковыми и антибактериальными свойствами.

Анализ каналов распада отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) на стабильные фрагменты, с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении DFT, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов и соответствующих им нейтральных фрагментов. Для данной группы структурных аналогов ванилина наблюдались схожие распады: $[M-H]^-$, $[M-CH_3]^-$, $[M-CH_4]^-$, $[M-COH]^-$ (М обозначает нейтральную молекулу). Для ванилина, наряду с прочими, наблюдался фрагмент $[M-OSCH_4]^-$. При распаде ОМИ изованилина дополнительно наблюдались фрагменты $[M-CO_2]^-$ и $[M-C_2H_4O_2]^-$. В орто-ванилине, в отличие от других молекул группы, так же образовывались долгоживущие ОМИ (время автоотщепления электрона порядка 60 мкс) и фрагмент, связанный с отрывом двух атомов водорода от ОМИ $[M-H_2]^-$.

Теоретические значения сродства к электрону молекул ванилина, изованилина и орто-ванилина, вычисленные методом CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), как разность полных энергий нейтральной молекулы и ОМИ, составили 0.34, 0.38 и 0.69 эВ соответственно.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-13-00021.

Системы этанол-вода: самоорганизация, флуоресценция и физико-химические свойства

Мелешенко К.А.¹, Рыжкина И.С.¹, Докучаева И.С.^{1,2}, Костина Л.А.¹

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

2. ФГБОУ ВО КНИТУ, Казань

С использованием разработанного ранее подхода для изучения разбавленных растворов биологически активных веществ [1-3] впервые комплексом методов (динамическое (ДРС) и электрофоретическое (ЭРС) рассеяние света, кондуктометрия, УФ-спектроскопия, флуоресценция) исследованы водно-этанольные системы, содержащие этанол (EtOH) ректифицированный «Альфа» из пищевого сырья [4] в диапазоне концентраций от 100 до 1 % об. Методами ДРС и ЭРС показано, что в интервале 100 - 80 и 10 - 1 % EtOH в системах присутствуют частицы размером (d) в тысячи и сотни нм, индекс полидисперсности (ИПД) систем составляет 0,6-0,8, что не позволяет корректно определить размер и ζ -потенциал частиц и охарактеризовать системы как дисперсные. В диапазоне 70 - 20% EtOH системы по мере разбавления претерпевают перестройку, в них образуются частицы двух типов – агрегаты (капли) и домены, размер которых лежит в интервале 1-го нм и сотен нм, соответственно. По мере разбавления d доменов немонотонно изменяется от 180 до 290 нм, ζ -потенциал от -3,8 до -7,1 мВ, что сопровождается немонотонным изменением ИПД (0,1-0,5) с $\min$ при 50% EtOH (мономодальное распределение). Доля (%) интенсивности светорассеяния доменов и агрегатов изменяется в противофазе с $\max$ около 50 и 35% об. EtOH, соответственно. В интервале 70-20% наблюдаются немонотонные изменения удельной электропроводности (χ) и интенсивности флуоресценции (I , λ_{em} 340 нм, λ_{ex} 230 нм), которые достигают экстремумов при 50% об. EtOH аналогично параметрам доменов и ИПД. В этом интервале концентраций установлена корреляция между d и ζ -потенциалом ($r = -0.7$), χ и ζ ($r = -0.8$), а также d и I_{340} ($r = 0.6$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что немонотонное изменение χ и I_{340} в интервале 70-20% об. EtOH обусловлено образованием и перестройкой доменов размером в сотни нм аналогично высокоразбавленным водным системам EtOH [3].

1. A. I. Konovalov, I. S. Ryzhkina, Russ. Chem. Bull., (Int. Ed.), 2014, V.63, P.1.

2. I.S.Ryzhkina, et al., Environ. Technol. Innov., 2021, 21, 101215.

3. Рыжкина И.С., Мелешенко К.А., Докучаева И.С., Костина Л.А., Сборник научных трудов VII съезда биофизиков России, 2023, Т.2, С. 14.

4. ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия.

Сопоставление результатов анализа изотерм адсорбции N₂ (77К) на микро-мезопористых углях методами QSDFT и ТОЗМ

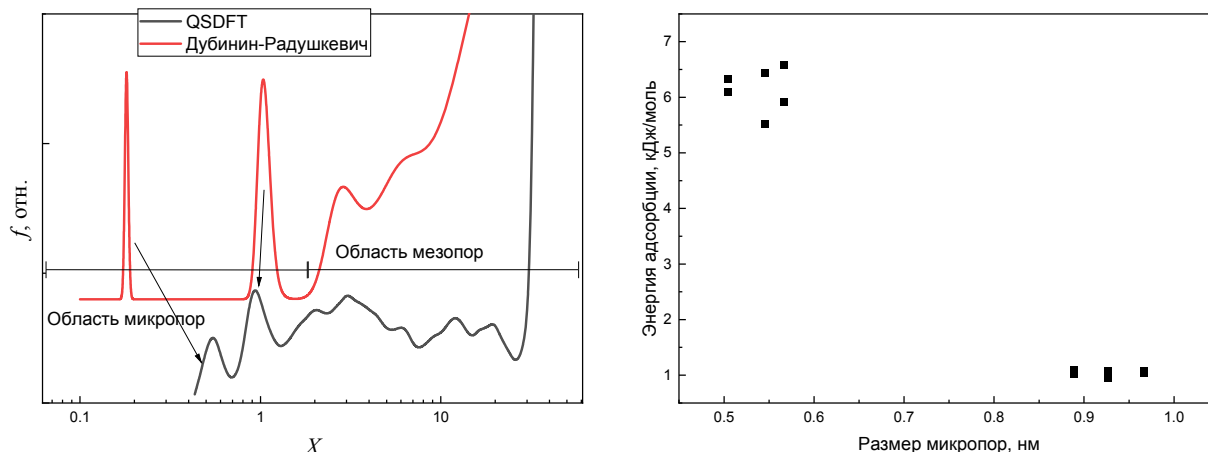
Мельгунова Е.А., Мельгунов М.С.

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

В современных методах обработки изотерм адсорбции часто используются решения интегральных уравнений Фредгольма II рода:

$$n(p) = \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} f(X) \theta(X, p) dX,$$

относительно функции распределения $f(X)$ по независимому параметру X , характеризующему размер пор или энергию адсорбции в порах. В данной работе мы анализируем особенности решений при использовании в качестве корневых функций $\theta(X, p)$: а) локальных изотерм адсорбции, рассчитанных в приближении классической теории функционала нелокальной плотности и б) изотерм Дубинина-Радушкевича. На Рисунке слева показан пример сравнения полученных решений, где X : а) размер пор в нм (QSDFT) и б) величина обратная энергии адсорбции $1/E$ в моль/кДж (Д-Р, преобразование сделано для визуального удобства сравнения). В обоих случаях наблюдается бимодальный характер распределений в области микропор (энергий адсорбции больше 0.5 кДж/моль). Решение Д-Р лучше разрешено, что позволяет количественно разделить вклады в адсорбцию разных видов пор.



На Рисунке справа показана корреляция положений пиков на распределениях, полученных для углей разной текстуры. Поротам, размером 0.5 – 0.55 нм соответствует энергия адсорбции 5.5 – 6.5 кДж/моль, поротам размером 0.8 - 1.0 нм - ~ 1 кДж/моль. В области мезопор (малых энергий адсорбции) корреляции отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А21-121011390054–1, для ИК СО РАН).

Особенности формирования плавающих слоев и пленок ПП на твердых подложках, сформированных при различной рН субфазы

*Миронюк В.Н.¹, Ткачев Д.В.¹, Гавриков М.В.¹, Смирнова А.И.²,
Усольцева Н.В.², Глуховской Е. Г.¹*

1. Саратовский государственный университет, Саратов.
2. Ивановский государственный университет, Иваново.

Благодаря своим уникальным свойствам пленки производные порфирина (ПП) являются перспективными материалами для фотовольтаики. Известно, что протонированные формы порфирина приобретают электроноакцепторную способность в кислой среде (менее рН=4) и благодаря добавлению протонов к ароматическим атомам азота макроцикла, могут использоваться как акцепторы электронов в отличие от мономерной формы ПП, которая в основном используется в качестве доноров электронов [1].

В работе исследовались особенности формирования плавающих слоев и пленок ПП на твердых подложках при различной рН субфазы.

Объектом исследования являлись производные порфина, имеющие различные заместители периферии макроцикла: 5,10,15,20-тетра (4-н-метилоксифенил)порфин – ПП1; 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфин – ПП2; 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-гексадецилоксифенил)порфин – ПП3.

Для формирования плавающих слоев использовалась ванна KSV Nima LB Trough KN2002. ПП разводили в хлороформе до концентрации 5×10^{-6} М. Для субфазы использовался водный раствор H_3PO_4 (рН=1,5) и дистиллированная вода (рН=5.3). Плавающие слои переносились на стеклянные подложки методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) в количестве 8 переносов. Спектральные характеристики пленок исследовались с помощью спектрометра Ocean Optics QE Pro-FL.

При увеличении рН субфазы с 1.5 до 5.3, площадь на молекулу в плотноупакованном состоянии увеличивается: для ПП1 - на 0.132 нм^2 , ПП2 – на 0.887 нм^2 , ПП3 – на 0.5 нм^2 . При этом на спектрах поглощения пленок ПП наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг полос Core и практически полное исчезновение Q-полос. На спектре поглощения пленки ПП2 появляется дополнительная полоса в области 459 нм, что может свидетельствовать о дипротонировании макроцикла ПП2. Результаты, полученные в работе, могут использоваться для создания донорно–акцепторных молекулярных систем на основе пленок ПП.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

1. Shunichi F, Tatsuhiko H, Takahiko K. 2012. Coordination Chemistry Reviews 256 2488-2502.

Растворение целлюлозы в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия

Михалева М.Г., Веденкин А.С., Усачев С.В.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Проведен синтез ионных жидкостей (ИЖ) на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами – Cl^- , Br^- и $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$. Получение $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ и $[\text{BMIm}]\text{Br}$ проводилось прямым взаимодействием соответствующего бутилгалогенида с N-метилимидазолом в растворе ацетонитрила при нагревании. $[\text{BMIm}]\text{OAc}$ получен по реакции ионного обмена $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ с ацетатом серебра.

Растворение древесной целлюлозы ЛС-0 в ионных жидкостях проводилось при нагревании на масляной бане при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ и перемешивании (верхнеприводная мешалка, 80-90 об/мин) в течение 3 часов, а содержащиеся воздушные пузырьки удалялись под вакуумом (5 Торр) при 105°C в течение одного часа. Обнаружено, что для получения гомогенных смесей целлюлозы с ионными жидкостями предпочтительна ее предварительная пропитка растворами солей имидазолия в апротонном растворителе. В этом случае эффективная температура образования раствора целлюлозы в ионной жидкости составляет 110°C в течение двух часов без использования перемешивания.

В ходе работы установлено, что эффективность растворения целлюлозы в ИЖ снижается в ряду $[\text{BMIm}]\text{Cl} \gg [\text{BMIm}]\text{OAc} > [\text{BMIm}]\text{Br}$. Использование растворителя позволяет получать гомогенные смеси ЛС-0 в $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ вплоть до концентрации 10%. Методом ИК-спектрометрии обнаружено, что при нагревании ЛС-0 в $[\text{BMIm}]\text{OAc}$ образуются продукты присоединения имидазолия к углеводам по альдегидной группе. Для доказательства этого взаимодействия была проведена реакция между D-ксилозой (гексоза) и $[\text{BMIm}]\text{OAc}$. Реакция эффективно протекает при умеренной температуре (50°C), а присоединение происходит по атому углерода C(2) катиона имидазолия. В дальнейшем, образовавшийся продукт деструктурирует, образуя 1-бутил-2-(гидроксиметил)-3-метил-имидазолий ацетат и фуранозу (пентоза). Продукты реакции были подтверждены методом ЯМР спектроскопии.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что максимальная концентрация раствора целлюлозы в $[\text{BMIm}]\text{Br}$ составляет менее 2%. Использование $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ позволяет получать растворы с концентрациями ЛС-0 до 8%, которые могут быть использована для формирования пленок или вытягивания нитей, а концентрация 10%, по всей видимости, является максимально возможной. В случае использования $[\text{BMIm}]\text{OAc}$ обнаружено, что данная ИЖ обладает слабыми растворяющими способностями и высокой реакционной способностью по отношению к целлюлозе.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00059, <https://rscf.ru/project/22-73-00059/>

Окисление толуола в воздухе

Морозов И.И., Васильев Е.С., Морозова О.С.
ФИЦ ХФ РАН, Москва

Горение толуола в воздухе сопровождается образованием различного вида токсикантов. Рассмотрены элементарные реакции свободных радикалов, сопровождающих процесс горения. Реакции оксидов азота с бензильными радикалами играют одну из главных ролей в трансформации толуола в воздухе. Метод конкурирующих реакций был применен как основной кинетический инструмент для определения констант скорости реакций оксидов азота с бензильными радикалами. Бензильные и гидроксиэтильные радикалы получали в реакциях атомов хлора с толуолом и этанолом. Реакция оксидов азота с гидроксиэтильными радикалами была использована как конкурирующая реакция. Концентрации реагентов и продуктов реакций определялись методами масс-спектрометрии. Получена температурная зависимость отношения констант скорости этих реакций.

Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота

Озерин С.А.¹, Баймухамбетова Д.^{1,2}, Гатин А.К.¹, Гришин М.В.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. МФТИ, Долгопрудный

Гетерогенные каталитические реакции с участием закиси азота (N_2O) представляют большой интерес для медицины, техники, экологии. Существует практически важная задача регулирования концентрации закиси азота в окружающей среде. Один из способов ее решения состоит в использовании катализаторов, позволяющих превращать закись азота в безвредные химические соединения. Цель настоящей работы состояла в установлении возможности и условий окисления наночастиц платины, нанесенных на поверхность графита, закисью азота – N_2O при $T = 300$ К.

Нанесение наночастиц Pt на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) осуществляли методом пропитки. Для этого прекурсор наносили на графит, сушили, помещали в сверхвысоковакуумную установку и в течение 28–30 ч отжигали при $T = 750$ К, в том числе несколько часов при напуске молекулярного водорода. Для исследования структуры покрытия и свойств единичных наночастиц использовали метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Измерения в СТМ показали, что после завершения синтеза на поверхности ВОПГ образовались многочисленные наночастицы, которые имели форму сплюснутой полусферы с характерным латеральным диаметром 4–8 нм и высотой 1–2 нм. Они покрывали не более 15 % поверхности подложки. Методом СТС было установлено, что при комнатной температуре взаимодействие нанесенных на поверхность ВОПГ наночастиц платины с N_2O приводит к образованию на их поверхности оксида PtO_2 . Продемонстрировано, что на начальных стадиях окисления периферия и вершина наночастиц Pt проявляют различные адсорбционные и реакционные свойства по отношению к закиси азота. После экспозиции 40 Л в N_2O наличие оксида фиксируется только в периферийной области наночастиц, а вершина наночастицы остается свободной от оксида. После суммарной экспозиции образца в N_2O 80 Л начинается образование отдельных оксидных кластеров и на вершине наночастицы. При экспозициях 200 Л на всей поверхности наночастиц происходило образование оксида близкого по электронному строению к PtO_2 . Таким образом, в работе показано, что адсорбционные свойства поверхности наночастиц платины на графите неодинаковы, что может позволить осуществлять различные химические реакции на различных участках, тем самым повышая эффективность каталитической системы в целом.

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

Физико-химические исследования гидрохлоридных солей соталола и ивабрадина: сублимация, растворимость и распределение

Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В., Московцева Е.Д.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

Соталол и ивабрадин являются блокаторами кальциевых каналов и используются для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, таких как аритмия и гипертония. Данные лекарства относятся ко II классу Биофармацевтической классификационной системы поскольку плохо растворимы в воде и обладают высокой мембранной проницаемостью. Низкая водная растворимость значительно снижает терапевтическую эффективность лекарств и увеличивает побочные эффекты. Один из наиболее известных способов повышения растворимости соединений заключается в получении солевых форм. Целью данной работы являлось изучение фармацевтически значимых физико-химических свойств гидрохлоридных солей соталола и ивабрадина в твердом состоянии и в растворителях, моделирующих различные среды организма.

Растворимость исследуемых солей была измерена в буферных растворах (рН 2.0 и 7.4) и гексане методом изотермического насыщения в интервале температур (298 - 313) К. Эксперимент показал, что изученные гидрохлориды лекарств имеют высокую растворимость в водных растворах ($x \geq 0.009$), которая значительно превышает растворимость несолевых форм соединений. Напротив, растворимость солей в гексане экстремально низкая ($x \leq 3.7 \cdot 10^{-6}$). Полученные результаты обсуждены на основе рассчитанных термодинамических функций растворения солей соталола и ивабрадина.

Процесс растворения соединений начинается с разрушения кристаллической решетки, которая характеризуется энергией сублимации. В связи с этим методом переноса инертным газом-носителем были получены температурные зависимости давления насыщенного пара изученных лекарств и рассчитаны стандартные молярные термодинамические функции сублимации. Установлено, что энтальпии сублимации солей соталола и ивабрадина имеют сравнительно высокие значения, что указывает на возможность образования межмолекулярных водородных связей. Следующий этап процесса растворения определяется энергией сольватации изученных веществ, которая была рассчитана как разность энтальпии растворения и энтальпии сублимации. Получена зависимость коэффициентов распределения изученных солей от температуры в системе буфер рН 7.4/гексан и рассчитаны термодинамические функции распределения. Дана оценка возможности прохождения соединениями гематоэнцефалического барьера.

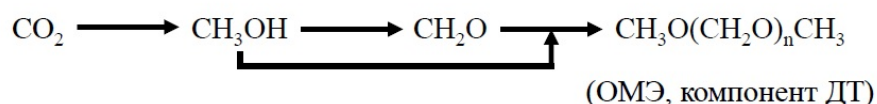
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-23-00193.

Влияние свойств гетерогенного катализатора на протекание синтеза оксиметиленовых эфиров из метанола и формальдегида на примере цеолитов и гетерополикислот

Паланкоев Т.А., Беденко С.П., Кузнецов П.С., Дементьев К.И.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Современные исследования в области замещения нефтяного сырья и нефтепродуктов обусловлены в большинстве своём необходимостью снижения выбросов CO_2 . Известно, что значительный вклад в «углеродный след» человечества вносят сгорающие в двигателях топлива, получаемые переработкой нефти. С целью замещения традиционных топлив за прошедшие десятилетия был предложен ряд альтернатив (биодизель, биоэтанол, биобутанол), получаемых из возобновляемой биомассы растений. В силу своего происхождения, такие топлива в потенциале обладают практически нулевыми выбросами CO_2 , однако в силу различий в свойствах с традиционными топливами, не могут стать их полноценной заменой.

Новым перспективным видом альтернативных топлив являются оксиметиленовые эфиры (ОМЭ), получаемые взаимодействием формальдегида и метилового спирта в присутствии кислотных катализаторов и представляющих собой олигомерные цепочки ОМЭ_n с концевыми метоксигруппами, где n – число центральных звеньев $-\text{CH}_2\text{O}-$. Получение этих оксигенатов может стать подходом к прямому связыванию CO_2 с получением компонента дизельного топлива.



На сегодняшний день опубликовано достаточно много работ, предлагающих способ получения ОМЭ в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов (гетерополикислот и цеолитов) в диапазоне температур от 50 до 140 °С и давлений от 1 до 20 атм. Тем не менее, несмотря на значительное количество опубликованных исследований, данные о закономерностях синтеза ОМЭ в зависимости от условий реакции всё ещё слабо систематизированы. Также в научной литературе мало данных о влиянии свойств используемого катализатора на выход ОМЭ и селективность процесса.

В представленной работе проведено исследование влияния кислотных свойств и морфологии гетерогенных катализаторов на протекание синтеза ОМЭ из метанола и формальдегида. На примере цеолитных катализаторов различных типов (FAU, MFI и BEA) и гетерополикислот (в том числе, модифицированных) показано влияние размера пор катализатора и силы кислотных центров на образование ОМЭ, роста их цепи и протекание побочных реакций.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Достоинства и недостатки методик введения углерода в состав Со/носитель катализатора гидрирования СО при анализе физико-химических характеристик.

Панкина Г.В., Чернавский П.А.

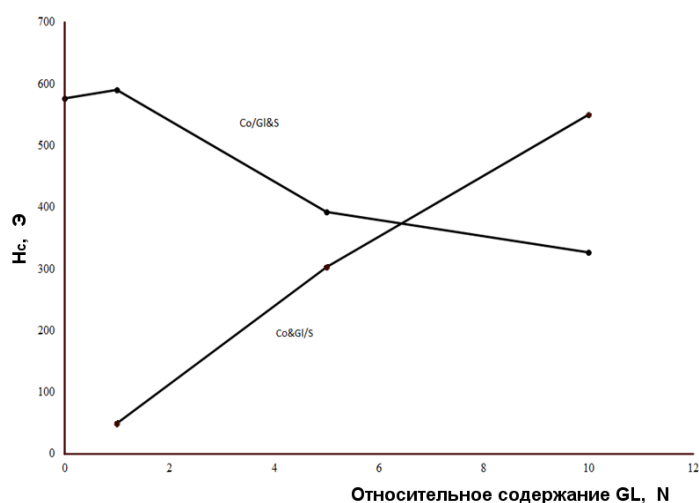
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Со-содержащие катализаторы (КТ), нанесенные на пористые инертные носители, успешно применяются в СФТ[1]. Носителем Со-содержащих катализаторов послужила шпинель $MgAl_2O_4$ (МА) фирмы “SASOL Germany GmbH”, Puralox MG 30 Spinel (S) с $S_{уд.}=23 м^2/г$ [2].

Катализаторы Со/шпинель промотировали водным раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ (GL) из условия формирования х-монослоев глюкозы (где $x = 0, 1, 5$ и 10 монослоев). Готовили 2 серии КТ, различающиеся способом промотирования: 1 – последовательное промотирование, 2 – совместное промотирование. В случае 1-ой серии шпинель МА пропитывали раствором глюкозы заданной концентрации с последующими процедурами сушки и кальцинирования в заданных режимах. Затем носители пропитывали раствором $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ из расчета 15 масс. % Со с последующими процедурами сушки и прокаливания в аналогичных условиях. Для 2-ой серии носитель пропитывали смесью водных растворов $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и GL заданной концентрации, сушили и прокаливали в заданном режиме.

Анализ методом низкотемпературной адсорбции азота показал, что для 1-ой серии КТ промотирование глюкозой приводит к росту удельной поверхности и поверхности микропор на порядок и измельчению частиц Co_3O_4 более, чем в ~ 2 раза при формировании на носителе от 1 до 10 монослоев глюкозы. Для 2-ой серии КТ параметры изменялись незначительно. Спектры РФА показали, что присутствие пиков, характерных для СоО и С. Присутствие углерода облегчает восстановление КТ, полученных последовательным нанесением глюкозы.

Магнитным методом *in situ* показано, что увеличение послойного покрытия КТ глюкозой от 1 до 10 слоев понижает коэрцитивную силу H_c и повышает начальную скорость восстановления оксидов кобальта в H_2 для 1-ой серии КТ (Рис.), что мы связываем с уменьшением среднего размера частиц $Co_{мет.}$



Литература

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. //Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. G. V. Pankina, A. N. Kharlanov, and P. A. Chernavskii. //Russ. J. Phys.Chem.A, 2022.V. 96.N. 5.pp. 969–976.

Атомная и электронная структура SiN_xO_y : *ab initio* моделирование

Перевалов Т.В., Володин В.А.

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

В работе исследуется оксинитрид кремния, как перспективный диэлектрик для микроэлектроники и, в частности, для резистивной памяти. В рамках *ab initio* моделирования в программном пакете Quantum ESPRESSO созданы модельные кристаллические структуры SiN_xO_y , обогащённые кремнием, восемью различных составов. Показано, что при фиксированном содержании азота (величине параметра y), ширина запрещённой зоны E_g обогащённого кремнием SiN_xO_y увеличивается с ростом содержания кислорода (параметра x), а при фиксированной величине x , E_g увеличивается с ростом y . Определённые из теоретических зависимостей ширины запрещённой зоны от параметров x и y значения E_g для реальных PECVD плёнок хорошо согласуются с величинами, полученными из анализа спектров оптического поглощения этих плёнок. Установлено, что при фиксированной величине параметра y с уменьшением x происходит примерно симметричный сдвиг краёв валентной зоны и зоны проводимости в запрещённую зону. Построена теоретическая энергетическая диаграмма SiO_xN_y : зависимости от x (при фиксированных y) положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости относительно уровня вакуума. Установлено монотонное и практически линейное увеличение значений барьеров для электронов (Φ_e) и дырок (Φ_h) на границе a-Si/ SiO_xN_y с увеличением x . При этом Φ_e больше, чем Φ_h , а разница между Φ_e и Φ_h увеличивается с уменьшением x . Оценены значения Φ_e и Φ_h для исследованных плёнок SiO_xN_y . Рассчитаны значения статической и оптической диэлектрической проницаемости, а также значения эффективных масс электронов и дырок. Расчёты демонстрируют уменьшение диэлектрической проницаемости SiO_xN_y с увеличением параметра x при фиксированном y , а также с увеличением y при фиксированном x . Минимальные значения эффективных масс электронов в структурах SiO_xN_y в среднем близки к таковым для SiO_2 и Si_3N_4 : составляют 0.5 массы свободного электрона, тогда как усреднённые по всем направлениям величины в среднем выше, чем для SiO_2 и Si_3N_4 . С использованием полученных атомных структур изучена электронная структура наиболее вероятных собственных дефектов в SiO_xN_y , способных участвовать в транспорте заряда и формировании проводящего филамента: вакансии кислорода и вакансии азота с добавлением водорода (Si-Si связь).

Работа поддержана РНФ (грант № 22-19-00748).

Интегральные интенсивности колебательно-вращательных линий C_2HD в интервалах частот $6527 - 6563\text{ см}^{-1}$ и $6611 - 6642\text{ см}^{-1}$

Пластинина Д.М.^{1,2}, Липская А.С.^{1,3}, Чесноков Е.Н.¹

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

С помощью перестраиваемых диодных DFB лазеров были измерены интегральные интенсивности полос $(2,0,0,0,0)$ и $(1,0,1,0,1)$ молекулы C_2HD в интервалах частот $6527 - 6563\text{ см}^{-1}$ и $6611 - 6642\text{ см}^{-1}$. Измерения проводились в специально синтезированной смеси изотопных молекул ацетилена, полученных в реакции карбида кальция с водой. При синтезе использовалась смесь $H_2O:D_2O = 1:4$. В результате изотопного обмена легкий изотоп водорода оказался преимущественно в виде C_2HD . Изотопный состав смеси по результатам масс-спектрометрического анализа составил 4.7% C_2H_2 , 33.9% C_2HD и 61.4% C_2D_2 .

Измерения производились при помощи лазерных диодов SBF-C53S2 и SBF-C51S2 компании Shengshi Optical Tech [1], перестраиваемых в указанных диапазонах. В эти диапазоны попадают линии $P(3) - P(18)$ и $R(11) - R(44)$ молекулы C_2HD , а также ряд линий C_2H_2 . Молекулы C_2D_2 в этих диапазонах интенсивных полос не имеют. Давление газа в измерениях 32 Торр и 4 Торр, длина пути лазерного луча в газе 3 м. Отдельно записывали результат сканирования газовой смеси и пустой кюветы. Контур каждой линии аппроксимировался функцией Фойгта.

Частоты линий C_2HD , определенные по отношению к реперным линиям C_2H_2 , совпали с частотами, приведенными в [2]. Интенсивности основных колебательных полос C_2HD измерялись в [3], однако данные для обертоновых полос в литературе отсутствуют.

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

Литература:

- [1] Shengshi Optical. - URL: <http://laserdiode device.com/1-3-butterfly-pigtail-laser-modules.html>
- [2] J.L. Hardwick, Z.T. Martin, E.A. Schoene, V. Tyng, E.N. Wolf, *J. Mol. Spectrosc.* 239, 208-215 (2006)
- [3] A. Jolly, Y. Benilan, E. Cané, L. Fusina, F. Tamassia, A. Fayt, S. Robert, M. Herman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 109, 2846-2856 (2008)

Газификация медицинских отходов в газогенераторе с рециклом генераторного газа.

Зайченко А.Ю.¹, Полианчик Е.В.¹, Тарасов Г.А.^{1,2}

¹ФИЦ ПХФиМХ РАН, Черноголовка

²НИУ МЭИ, Москва

Термическая утилизация медицинских отходов (МО) с генерацией энергии – практически единственный путь их валоризации. Газификация – альтернатива прямому сжиганию, улучшающая экологические показатели. Оценим перспективы метода газификации [1] для утилизации МО.

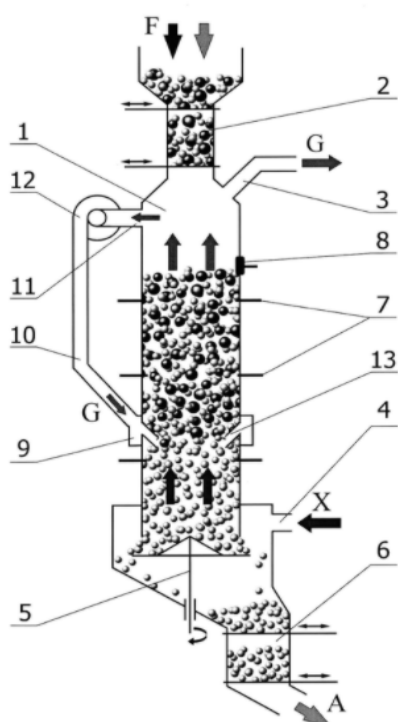


Схема процесса: Шихта F - МО в смеси с керамическими шарами загружается в шахтный реактор. Воздух X подается в реактор в недостатке к топливу. Полученный горючий газ G частично рециркулируется в среднюю часть реактора. Тем достигается стабилизация зоны горения в средней части реактора и подача в зону горения водяного пара для контроля температуры горения.

Как модель сухой массы МО используем состав: целлюлоза-63%, полипропилен-20%, зола-17%. Калорийность сухой массы смеси равна таковой реальных МО, 23.3 МДж/кг. Влажность модельного состава варьировали от 0 до 40%.

Параметрами управления являются расход воздуха, доля керамических шаров в загрузке и доля рециркулируемого газа. Управление

процессом должно удовлетворять ограничениям: 1) Температура горения ~900°C чтобы избежать плавления золы. 2) Температура генераторного газа не менее 100°C. Расчеты проводились, рассматривая материальный и энергетический баланс по характерным зонам в реакторе (сверху вниз): сушки и пиролиза, горения, охлаждения.

При широком варьировании влажности МО может быть обеспечено поддержание режима с температурой горения 900°C и температурой генераторного газа 100°C. Генераторный газ остаётся горючим: адиабатическая температура стехиометрического пламени снижается от 1620°C при нулевой влажности до 1000°C при 40%.

Работа выполнена в рамках гранта Российского Научного Фонда № 22-23-00784

[1] Баканов и др. Патент RU 2730063 C1, 2019.

О причинах очень высокой подвижности нановключений жидкого Pb по сравнению с нанопузырьками инертных газов при их тепловом движении в алюминии

Прокофьев С.И.
ИФТТ РАН, Черноголовка

Сравнение теплового движения нановключений жидкого Pb [1] и нанопузырьков He [2] в Al показывает, что, при приведении данных [2] к температуре 720K и к 15 нм размеру пузырьков, коэффициенты диффузии включений Pb и пузырьков He равны $2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и $1.5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно. То есть, коэффициент диффузии нановключения жидкого Pb выше на восемь порядков. При этом, в обоих случаях на основе экспериментальных данных показано, что кинетика теплового движения контролируется диффузией по межфазной поверхности [1, 2]. Следовательно, наблюдаемое различие обусловлено разным типом межфазных границ: в первом случае, кристалл Al граничит с жидкой фазой на основе Pb, а во втором – с газовой фазой (He). В случае включений, высокая подвижность атомов Pb в расплаве способствует сильной структурной релаксации на межфазной поверхности, что приводит к понижению ее поверхностного натяжения до 347 мДж/м^2 при 893K [3]. В свою очередь, это приводит к снижению активационного барьера диффузии атомов Al по межфазной поверхности. В случае же газовой фазы (He), ожидается связанная с ней слабая структурная релаксация на межфазной поверхности. При этом, можно ожидать, что ее поверхностное натяжение останется близким к поверхностному натяжению свободной поверхности Al ($\approx 1100 \text{ мДж/м}^2$ при 720K [4]). В свою очередь, это не может привести к заметному снижению активационного барьера диффузии Al по межфазной поверхности. Интересно, что малые добавки Pb или In в чистый Al, содержащий нано пузырьки He, образуя на их поверхности тонкий слой, приводят к сильному ускорению их теплового движения [5]. В данной работе предложена модель, которая позволяет объяснить это явление.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН

1. S. Prokofjev, V. Zhilin, E. Johnson, et al., Def. Diff. Forum 237-240 (2005) 1072.
2. K. Ono, S. Furuno, K. Hojou, et al., Def. Diff. Forum 95-98 (1993) 335.
3. M. Mclean, Phil. Mag., 27 (1973) 1253.
4. С.И. Прокофьев, Изв. РАН. Сер. Физ. 80 (2016) 796.
5. C.DeW. Van Siclen, R.N. Wright, S.G. Usmar, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3892.

Структура и свойства фторуглеродных покрытий, осажденных под воздействием ускоренных ионов фуллеренов C_{60} и $C_{60}(CF_3)_{12}$

Пуха В.Е.¹, Бельмесов А.А.¹, Кабачков Е.Н.^{1,2}, Лукина И.Н.³, Дроздова Е.И.³,
Черногорова О.П.³, Ходос И.И.⁴

1. ФИЦ ПХФ и МХ РАН Черноголовка, Россия
2. ИФТТ РАН Черноголовка, Россия
3. ИМЕТ РАН, Москва, Россия
4. ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) хорошо известен благодаря своей химической инертности, гидрофобности, биосовместимости и низкому коэффициенту трения. К сожалению, ПТФЭ обладает чрезмерной вязкоупругой деформацией, низкой механической прочностью и износостойкостью, что затрудняет его применения в парах трения. Создание покрытий нанокомпозитной структуры со второй компонентой из твердого углерода может решить эти проблемы, изменяя положительные свойства ПТФЭ в допустимых пределах.

Фторсодержащие покрытия формировались двумя способами: облучением ионами C_{60}^+ с энергией 5 кэВ растущей пленки фторопласта и непосредственной загрузкой соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ в испарители ионного источника. В первом способе, пленка осаждалась при испарении фторопласта марки «Флуралит» (ООО Флуралит синтез, Россия) из эффузионной ячейки. Соотношение фтора и углерода в покрытии контролировалось кварцевыми микровесами и током ионов C_{60} на подложку. Для $C_{60}(CF_3)_{12}$ покрытия формировались из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ с энергией 5 кэВ при прохождении ионов через масс-сепаратор. Кроме того, покрытия осаждались из пучка, непосредственно выходящего из ионного источника, где присутствовали ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и $C_{60}(CF_3)_{12}^{++}$ со средней энергией 5 и 10 кэВ, соответственно. Покрытия осаждались при комнатной температуре в вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ Па и исследовались методами РФЭС, ПЭМ и КРС. Механические свойства определялись индентированием.

Анализ данных РФЭС и КР показал, что в общем случае присутствие фтора, повышает содержания sp^2 связей в покрытии. Покрытия, полученные из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}$ и содержащих ~4% ат. фтора, имеют твердость (Н) 18 ГПа и модуль Юнга (Е) 133 ГПа. Покрытия, полученные при облучении ионами C_{60}^+ растущей пленки фторопласта даже при содержании фтора ~8% ат., имеют Н=32 ГПа и Е= 210 ГПа. Для всех покрытий характерен низкий износ ($<10^{-7}$ мм³/Н·м) и коэффициент трения ~ 0,1 в паре с шаром из Al_2O_3 . Характеристики смачивания для исследованных покрытий различны. Для покрытий, только из ионов C_{60} и $C_{60}(CF_3)_{12}$, контактные углы (θ) равны ~90° и ~76-78°, соответственно. фторопластового покрытия без облучения $\theta \sim 144^\circ$, а облученного ионами C_{60} (8 ат. % фтора) $\theta = 98^\circ$.

Мера вариаций гидрофобности ненасыщенных молекул гидрофобного матрикса биомембран в среде нано-кластеров ионов серебра

Пчёлкин В.П.

ФГБУН Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва

Обработка результатов жидкостной хроматографии сложных смесей молекул одного и того класса насыщенных (Sat) и ненасыщенных (Uns) липидов природного происхождения в виде их координационных комплексов с ионами серебра по данным относительного удерживания π -комплексов позволило установить для структур этих комплексов общие параметры. Показана количественная взаимосвязь данных параметров с уровнем селективности разделения между собой координационных комплексов отдельных молекул, а также с вариациями координационных чисел отдельных атомов серебра в структуре этих комплексов.

При адсорбционной ТСХ π -комплексы ионов серебра с одно- и двух-кислотными ненасыщенными видами диацилглицеринов (Uns₂Gro и SatUnsGro) имели одинаковые величины относительной полярности p и, как правило, не формировали отдельных зон, а уровень селективности отделения структур этих комплексов α_{Ag} друг от друга, резко отличавшийся от поведения молекул дистеароилглицерина (Ste₂Gro), был удовлетворительно описан нами с помощью уравнения $\alpha_{Ag} = \exp(0.7 \times p)$.

В то же время для структур π -комплексов *rac*-1,2-стеароилолеоил- и -пальмитоилолеоил-глицеринов (*rac*-1,2-SteOleGro и *rac*-1,2-PamOleGro) были зарегистрированы две отдельные зоны с величиной α_{Ag} , равной 2.55; эти индивидуальные виды имели один и тот же уровень ненасыщенности e и разные значения длины для одной из двух своих алифатических цепей. Величины полярности комплексов сравнивали с фиксированным значением полярности *rac*-1,2-Ste₂Gro на шкале гидрофобности главных алифатических соединений, естественными границами которой служили физико-химические характеристики глицерина и *n*-гексадекана. Разность между данными величинами для *rac*-1,2-SteOleGro и *rac*-1,2-PamOleGro составила около трёх безразмерных единиц, а уровень α_{CH_2} для этой пары превысил 1.27. Вклад одного метиленового звена в вариацию размера полярности молекул липидов был оценён в полторы единицы этой шкалы.

Мерой вариации селективности отделения друг от друга молекул Uns₂Gro и SteUnsGro в отсутствии ионов Ag^+ (α_0), а также структур их π -комплексов с кластерами серебра (α_{Ag}), может служить универсальный параметр ψ разности значений p и e , который наиболее полно отражает количественную взаимосвязь между α_0 и α_{Ag} , т.е. $\alpha_{Ag} \times \alpha_0^{-1} = \exp(0.4 \times \psi)$.

Этот параметр тесно связан с вариацией химического потенциала каждого индивидуального Uns-вида любого класса липидов при внесении в среду катионов серебра и удовлетворительно определяет поведение его π -комплекса при планарном и колоночном вариантах разделения липидов.

Параллельная трёхуровневая корректировка и калибровка сигналов масс-спектрометрических детекторов двух газовых хроматографов на сертифицированных препаратах эфиров высших жирных кислот

Сидоров Р.А., Пчёлкин В.П.

ФГБУН Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва

Газожидкостную хроматографию многочисленных проб сложных смесей метиловых эфиров жирных кислот природного происхождения сейчас повсеместно используют при мониторинге биологических объектов. Ввиду многочисленности проб операторы очень часто вынуждены осуществлять процесс на разных приборах. В настоящее время анализ одних и тех же таких смесей с весьма близким качественным составом обычно проходит в одинаковых режимах и на колонках с очень близкими характеристиками. Тем не менее без проведения предварительной оценки достоверности всех получаемых в его ходе данных обработка результатов такого анализа сразу для нескольких приборов, как правило, не даёт для одних и тех же проб полностью воспроизводимый результат. Более того, в отдельных случаях относительное отклонение концентрации какого-либо компонента пробы, которая было установлено в результате разделения смеси компонентов на одном приборе, может весьма значительно отличаться от абсолютного содержания того же компонента, найденного посредством иного прибора.

В наших опытах предварительную калибровку двух функционирующих независимо друг от друга масс-спектрометрических детекторов, которые были установлены в газовых хроматографах фирм Agilent (США) и ChromTech Crystal 5000 2252360 (РФ), проводили путём единовременного последовательного применения ранее сертифицированных препаратов метиловых эфиров жирных кислот F.A.M.E. Mix GLC-10, GLC-50, GLC-90, GLC-100, C4-C24 и SUPELCO 37 (part no CRM1891, 1894, 1896-1AMP, 1899-1AMP, 18919-1AMP, CRM47885; lot no XA22143V, XA25462V, XA26612V, LB90089, XA14595V, LRAC7954, XA23076V, фирма «Supelco», США). Стандартный температурный режим разделения смесей этих эфиров: начальная температура места инъекции пробы – 60°C, время экспозиции – 10 мин, температурный градиент – 5°C/мин, 175°C, 5 мин, градиент подъёма температуры всех колонок до 240°C – 4 °C/мин, 5 мин.

Регистрируемое содержание индивидуальных видов метиловых эфиров жирных кислот в составе насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных композиций их сертифицированных смесей сравнивали с его номинальным паспортным значением. Затем полученные базы данных последовательно использовали при создании собственного пакета стандартных прикладных программ Excel в среде Windows 10, которые в дальнейшем применяли в наших экспериментах для количественного определения состава других проб. В случае одной и той же смеси возможные отклонения относительного содержания всех индивидуальных компонентов в экспериментах с двумя разными приборами никогда не превышали стандартной ошибки определения.

Деполимеризация полиолефинов с получением ценных мономеров

Рогачева А.А., Дементьев К.И.
ИНХС РАН, Москва

По данным на 2020 год ежегодно производилось порядка 367 млн тонн различных изделий из полимеров, однако после пандемии Covid-19 мировое производство пластмасс увеличилось до 390,7 млн. тонн в 2021 году. При этом ежегодно скапливается порядка 275 млн тонн пластиков, требующих утилизации. Традиционные способы переработки полимерных отходов – захоронение, сжигание – характеризуются массой недостатков, а вторичное использование имеет крайне ограниченное повторное применение материалов. Поэтому химические методы переработки с получением топлив и продуктов нефтехимии выглядят гораздо более перспективными.

Совместная переработка предварительно растворённых в вакуумном дистилляте полимерных с высокоселективным получением мономеров (легкие олефины) при помощи каталитического крекинга является перспективным подходом.

В представленной работе изучалась альтернативная переработка полимерных отходов, с применением вакуумного дистиллята в качестве растворителя. Для полипропиленовых отходов оптимальными условиями растворения с различным процентом содержания полимера в них, является минимальное время растворения от 30 минут, при температуре 200 градусов. У полиэтилена при всех температурах на можно выделить участок привеса массы полимера на 40-60%. Этот участок соответствует набуханию полимера - первой стадией его растворения. Поэтому необходимо увеличить время растворения вдвое при прежней температуре.

Для полимеров полипропилена и полиэтилена, растворенных в вакуумном дистилляте с различными массовыми долями полимерного материала 1%, 3% и 5% проведен каталитический крекинг на лабораторной установке со стационарным слоем цеолитного катализатора при температуре 560°C. В ходе анализа полученных продуктов выявлено, что с ростом концентрации полиэтилена в растворе вакуумного дистиллята происходит постепенный рост выхода пропилена с 17% до 23,1%. В случае полипропиленовых растворов с ростом концентрации полимера в растворе выход пропилена увеличивается до 24%. Для всех растворов концентраций и типов растворов отмечено увеличение по выходу этилена и бутенам в пределах 1-2%.

По результатам представленной работы сделан вывод, что существует возможность полной переработки растворов полипропилена и полиэтилена различными способами в исходные мономеры – ценное нефтехимическое сырье.

Экспериментальное измерение энергии Ван-дер-Ваальсовых комплексов Xe-O_2 с помощью техники визуализации карт скоростей

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

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Интерес к Ван-дер-Ваальсовым комплексам ксенона с кислородом обеспечен практическим применением ксенона в качестве анестетика[1]. Этот эффект удивителен, так как ксенон – инертный газ. Механизм такого анестетического воздействия все еще неизвестен. Однако существует предположение о том, что комплексы ксенона с кислородом могут играть существенную роль в достижении анестетического эффекта. Это вызывает интерес к таким характеристикам комплекса, как его энергия и структура. В этой работе энергия комплексов ксенона с кислородом измеряется методом, предложенным в работе [2]. Этот метод основан на использовании техники визуализации карт скоростей фотофрагментов, появляющихся в следствие фотодиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов.

В эксперименте Ван-дер-Ваальсовы комплексы ксенона с кислородом генерируются в холодном сверхзвуковом молекулярном пучке. Для возбуждения комплексов, а также для резонансной ионизации атомов кислорода, появляющихся вследствие фотодиссоциации кислорода в комплексе, использовалось лазерное УФ-излучение. Распределение ионов кислорода O^+ по кинетической энергии и угловое распределение их разлета были измерены с помощью техники визуализации карт скоростей. Сравнение кинетической энергии и углового распределения атомов кислорода, образовавшихся из комплексов ксенона с кислородом и из индивидуальных молекул кислорода, позволяет извлечь энергию комплекса Xe-O_2 .

Также было обнаружено формирование более сложных комплексов ксенона с кислородом. Этому свидетельствует увеличивающийся с ростом концентрации ксенона сдвиг по кинетической энергии атомов кислорода. В дополнение, были измерены карты скоростей атомов ксенона. Результаты указывают на формирование кластеров ксенона $(\text{Xe})_n$ и их комплексов с молекулой кислорода $(\text{Xe})_n\text{-O}_2$.

Список литературы:

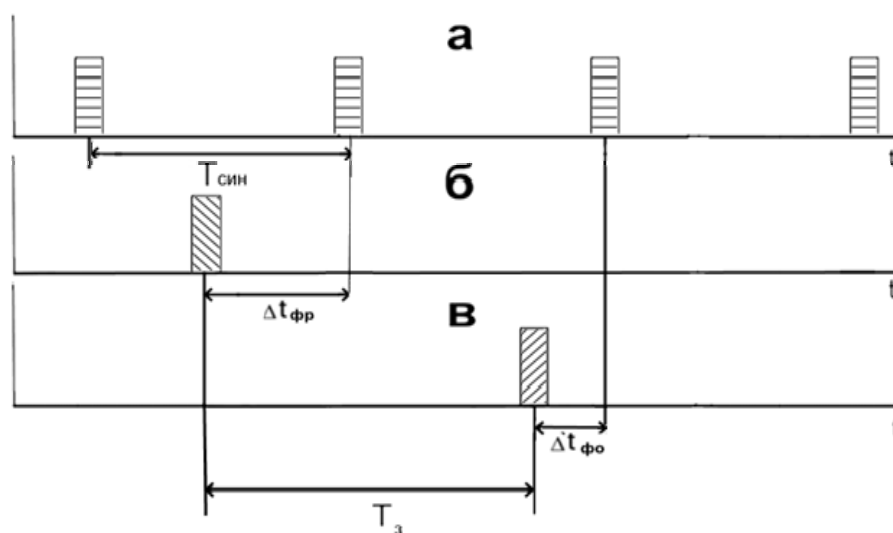
1. S.C. Cullen, E.G. Gross. Science, 13, 580 (1951)
2. K.V. Vidma, G.A. Bogdanchikov, A.V. Baklanov, D.A. Chestakov, D.H. Parker, J. Chem. Phys. 133, 194306 (2010).

Способ регистрации временной задержки оптических фотонов относительно рентгеновских исходящих от образца облучаемого рентгеновским излучением

Егоров В.В.¹, Калинин А.П.², Родионов И.Д.^{3,4}, Родионов А.И.^{3,4},
Родионова И.П.^{3,4}

1. ИКИ РАН, г. Москва
2. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва
3. ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва
4. АО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

Определение временной задержки оптических фотонов относительно рентгеновских, исходящих от образца, облучаемого рентгеновским излучением, особенно актуально при применении метода рентгеноструктурного анализа с разрешением по времени. Прием рентгеновского и оптического излучений наиболее эффективно осуществляется с помощью высокочувствительных монофотонных сенсоров, а регистрация указанной выше временной задержки производится одноименным измерительным блоком. Реализация способа определения временной задержки поясняется рисунком, на котором показаны синхроимпульсы (а), следующие с периодом $T_{\text{син}}$, а также приходящий рентгеновский фотон (б) с задержкой относительно ближайшего синхроимпульса с интервалом $\Delta t_{\text{фр}}$ и оптический фотон (в) с опережением ближайшего синхроимпульса $\Delta t_{\text{фо}}$.



Информация об измеренных сенсорами временных интервалах при известном периоде $T_{\text{син}}$ позволяет определить время задержки T_z прихода оптического фотона относительно рентгеновского как $T_z = \Delta t_{\text{фр}} + n \cdot T_{\text{син}} - \Delta t_{\text{фо}}$. Число n зависит от частоты следования синхроимпульсов. На рисунке показан вариант для случая $n = 1$.

Определение коэффициента экстинкции атмосферы для наклонной трассы распространения волн УФ-С диапазона над морем

Егоров В.В.¹, Калинин А.П.², Родионов И.Д.³, Родионов А.И.³, Родионова И.П.³

1. ИКИ РАН, г. Москва

2. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва

3. ФИЦ ХФ им. Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Прохождение УФ-С излучения над морской поверхностью является предметом актуального исследования, поскольку использование волн указанного диапазона находит все большее применение в решении задач навигации, локации, связи и др., а также при проектировании соответствующих устройств, в частности, для определения предельной дальности их работы. На дальность работы таких устройств большое влияние оказывает затухание волн при их распространении в атмосфере над морем. Особый интерес вызывает вопрос ослабления волн УФ-С диапазона морским аэрозолем при их распространении по наклонной трассе, что чаще всего имеет место на практике. Для определения коэффициента экстинкции атмосферы над морем в акватории Черного моря (г. Туапсе) был выполнен эксперимент по оценке затухания УФ-С излучения при изменении дальности между источником излучения и приемником.

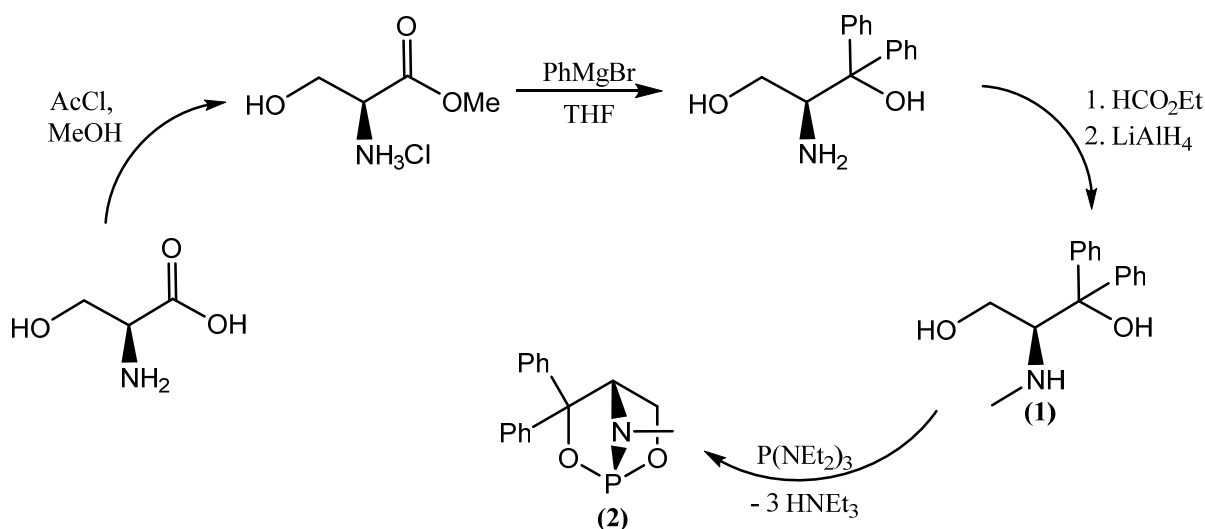
Обработка значений числа принимаемых фотонов для различных станций с учетом их дальности и влияния затухания волн по закону Бугера позволила оценить эффективный коэффициент экстинкции атмосферы для УФ-С волн при наклонной трассе, который оказался равен 0,75. Для определения компонент указанного коэффициента, связанных с молекулярным и аэрозольным ослаблением излучения был разработан модельный метод расчета оптической толщины атмосферы с использованием данных работы, учитывающей значения коэффициента экстинкции для различных высот над морской поверхностью применительно к Черному морю.

Новый P^* -монодентатный бициклоамидофосфит в Pd-катализируемом энантиоселективном аллильном аминировании.

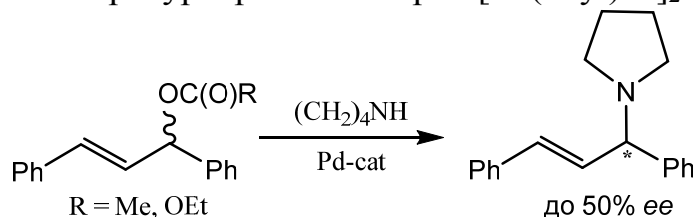
Рудь Е.С., Власкина Ю.С., Гаврилов В.К.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Значительный вклад в координационную химию и асимметрический металлокомплексный катализ вносят хиральные P -монодентатные лиганды. Их обособленную и относительно немногочисленную группу составляют соединения с полициклическим каркасом. Эти индукторы хиральности находят успешное применение в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения. Представляется перспективным получение новых представителей каркасных фосфорсодержащих лигандов.

Прямым взаимодействием аминодиола (1) и $P(NEt_2)_3$ в кипящем толуоле получен новый P^* -монодентатный бициклический амидофосфит (2) с (S)-2-(метиламино)-1,1-дифенилпропан-1,3-диольным остовом. Следует отметить, что такая методика фосфорилирования не предусматривает использования оснований и агрессивных тригалогенидов фосфора, а в качестве единственного побочного продукта выделяется летучий $HNEt_2$. Исходный аминодиол удобно синтезируется из доступного (S)-серина.



Бициклоамидофосфит протестирован в Pd-катализируемом энантиоселективном аллильном аминировании (E)-1,3-дифенилаллилацетата и (E)-1,3-дифенилаллилэтилкарбоната пирролидином как N-нуклеофилом, в качестве палладиевого прекурсора был выбран $[Pd(allyl)Cl]_2$.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-20001 и Правительства Рязанской области.

Алгоритм CROP для ускорения сходимости итерационной процедуры решения уравнений релятивистского метода связанных кластеров

Румянцев А.С.¹, Олейниченко А.В.^{1,2}, Титов А.В.¹, Зайцевский А.В.^{1,2}.

1. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Теоретический потенциал исследования материалов с лантаноидами и актиноидами, как правило, ограничивается теорией функционала плотности и нерелятивистскими подходами для описания периодических структур. Перечисленные методы в большинстве случаев не позволяют получать надежных результатов, так как волновые функции для соединений f-элементов часто имеют ярко выраженный многоконфигурационный характер, а для спектра состояний характерна высокая плотность низколежащих электронных состояний. Релятивистские методы связанных кластеров для многомерного модельного пространства (MR-CC) позволяют решить эту проблему.

Данная работа посвящена реализации вычислительных алгоритмов, позволяющих улучшить сходимость итерационных процедур решения амплитудных уравнений метода связанных кластеров.

На сегодняшний день для ускорения сходимости итерационной процедуры широко используется алгоритм DIIS. Однако при рассмотрении моделей с высокой вычислительной сложностью, в частности, явно учитывающих вклады трехкратных возбуждений, данный алгоритм требует большого объема оперативной памяти для хранения значений амплитуд на предыдущих итерациях. Для решения данной проблемы в работе [1] был предложен алгоритм CROP. В рамках этого подхода итеративное подпространство может быть сведено к трехмерному без потери скорости сходимости относительно DIIS. Метод CROP был реализован в пакете программ EXP-T [2]. Продемонстрировано, что метод CCSD с использованием DIIS и CROP обладает одинаковой скоростью сходимости, при этом для алгоритма CROP хранилось три значения амплитуд по сравнению с десятью для DIIS. Тесты проводились для воды и AcO^+ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-10019).

1. Ziolkowski, M.; Weijo, V.; Jorgensen, P.; Olsen, J. J. Chem. Phys. 128, 204105, 2008
2. A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav, Towards High Performance Relativistic Electronic Structure Modelling: The EXP-T Program Package. Commun. Comp. Inf. Sci. 1331, 375-386 (2020)

Электронная структура графена на SiC(0001), полученного интеркаляцией благородных металлов

Рыбкина А.А., Гогина А.А., Рыбкин А.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Современное развитие нанoeлектроники и спинтроники требует поиска новых квантовых материалов, включая эпитаксиальные слоистые наноструктуры, которые, благодаря своим уникальным свойствам, будут использоваться в компьютерных технологиях, системах хранения данных и квантовых вычислениях. Контакты графена с магнитными и тяжелыми атомами металлов в последние годы интенсивно изучаются как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения потенциальных приложений. Полупроводниковая подложка SiC является наиболее перспективной для синтеза графен-содержащих систем при разработке устройств, так как она позволяет получать графен путем интеркаляции атомов металлов под буферный слой графена (ZLG). На сегодняшний день показана возможность получения однородного монослойного графена путем интеркаляции атомов под ZLG, в том числе путем интеркалирования атомов Au [1,2,3]. Однако в упомянутых работах не проводится количественный анализ интеркалированного золота и не анализируется однородность формирования монослойного графена по образцу. Кроме того, необходимо учитывать, что взаимодействие интеркалированных атомов металлов с подложкой SiC приводит к образованию силицидов, что также может препятствовать формированию эпитаксиальных слоистых систем на основе графена и металлов.

В данной работе проведен синтез и исследование систем на основе ZLG на 6H-SiC(0001) с последующей интеркаляцией атомов Au или Pt. С использованием метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением для обеих систем продемонстрировано формирование квазисвободного графена с характерным конусом Дирака электронных состояний. Для системы графен/Pt/SiC изучена атомная структура поверхности методом СТМ, а также измерена спиновая структура и обнаружено гигантское спиновое расщепление электронных состояний графена вследствие взаимодействия с электронными состояниями Pt. Для системы графен/Au/SiC дополнительно проведено сравнительное изучение процесса интеркаляции атомов Au на различных реконструкциях поверхности SiC.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 23-22-00112, <https://rscf.ru/project/23-22-00112/>.

1. Forti S., et al // Nature comm. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 2236.
2. Gierz I., et al // Phys. Rev. B. – 2010. – Т. 81. – №. 23. – С. 235408.
3. Sohn Y., et al // J. Korean Phys. Soc. – 2021. – Т. 78. – С. 40-44.

Исследование возможности синтеза фуллеренолов с йодом

*Рябоконь И.С.¹, Седов В.П.¹, Молканов П.Л.¹, Орлова Д.Н.¹,
Борисенкова А.А.¹, Суюсова М.В.^{1,2}*

1. НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина
2. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург

Разработка новых радиофармпрепаратов (РФП) для лечения онкологических заболеваний не теряет актуальности сегодня. Препараты на основе изотопов йода (^{123}I , ^{124}I , ^{125}I , ^{131}I) широко используются для терапии заболеваний щитовидной железы. Поскольку вследствие своих химических свойств радиоiod участвует в обменных процессах, его необходимо надежно изолировать от взаимодействия со средой организма. Этого можно достигнуть, поместив радиоизотоп йода внутрь фуллереновой молекулы. Водорастворимая форма этого комплекса в виде фуллеренола подавляет биотоксичность и химическую активность йода. При этом важно подчеркнуть, что фуллеренолы имеют высокий процент выживаемости при облучении, что делает их перспективными «нанокапсулами» для создания йодсодержащих радиофармпрепаратов.

Широко известными способами получения изотопов йода является реакторное облучение теллуровых мишеней.

Целью данной работы является синтез водорастворимых фуллеренолов с йодом для создания РФП и их физико-химическая характеристика.

С помощью метода, успешно апробированного при получении эндометаллофуллеренов с 3d-элементами и лантаноидами в лаборатории химии и спектроскопии, был получен фталоцианин теллура, проведен его пиролиз в среде инертного газа. Теллуросодержащий пиролизат был использован для приготовления композитных электродов для синтеза фуллеренов электродуговым способом. Из полученного углеродного конденсата была извлечена смесь Те-содержащих фуллеренов, которая затем методом гидроксирования раствором перекиси водорода была переведена в водорастворимую форму. Были подобраны условия электродугового синтеза (состав электрода, ток) для эффективного выхода продукта. С помощью ИК-спектроскопии были установлены характерные для фуллеренолов полосы колебания связей: C-O, C-C, C=C, C-O-H, O-H. С помощью масс-спектроскопии установлено наличие металлофуллеренов теллура вида $\text{Te}@\text{C}_n$, где $n=80, 82, 86, 90, 92, 94, 96$.

В гамма-спектре после облучения тепловыми нейтронами наблюдаются γ -пики, соответствующие распаду изотопа йода I-131 , что свидетельствует о возможности создания РФП на основе водорастворимых йодсодержащих фуллеренолов.

Самосборка флуоресцентных фотонно-кристаллических структур в каплях бинарного растворителя

Савенко О.А.¹, Лебедев-Степанов П.В.^{1,2}

1. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

2. НИЯУ МИФИ, Москва

Впервые исследована морфология фотонно-кристаллических структур, получаемых самосборкой флуоресцентных наночастиц-маркеров из испаряющихся капель бинарного растворителя вода-глицерин, компоненты которого существенно отличаются по вязкости и скорости испарения, будучи при этом бесконечно растворимы друг в друге при нормальных условиях. Исследования конечных структур и зависимости конечного распределения содержимого от исходных параметров капель, а также исследование динамики распределения содержимого в реальном времени при испарении капли с помощью флуоресцентной микроскопии и последующей обработки важны для определения характера гидродинамических потоков внутри капли, формирующих структуру твердой фазы. Показано, что основным разупорядочивающим самосборку фактором являются вихревые потоки Марангони, причем изменение начального соотношения концентраций компонентов бинарной смеси позволяет управлять степенью упорядочения твердой фазы, образующейся после испарения растворителя из капли и распределенной на подложке. Малой начальной концентрации любого компонента бинарного растворителя отвечает наиболее упорядоченное распределение, а средним концентрациям – наиболее разупорядоченное. Рассчитаны характерные значения чисел Марангони в экспериментах. Показано, что средний радиус распределения ансамбля частиц-маркеров по подложке может служить дескриптором для описания степени упорядоченности.

Образцы исследовали методами оптической и флуоресцентной микроскопии. Изображения получали на микроскопе Nikon ECLIPSE E600. Для возбуждения флуоресценции при съемке использовали ртутную лампу Nikon C-SHG1 и светофильтр Nikon B2-A (длины волн 450-490 нм, 505 нм и 520 нм). Спектры измеряли на оборудовании Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, Agilent Technologies, США.

1. О. А. Савенко, А. С. Степко, Н. Н. Шевченко, А. В. Кошкин, П. В. Лебедев-Степанов. Самосборка флуоресцентных фотонно-кристаллических структур в каплях бинарного растворителя вода-глицерин. ДАН. Физика, технические науки. 2020. Т. 495. С. 26–33.

Исследование фосфатов кальция методами микроволновой спектроскопии

*Садовникова М.А.¹, Шуртакова Д. В.¹, Форысенкова А.А.², Фадеева И.В.²,
Мамин Г.В.¹, Гафуров М.Р.¹*

1. Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт Физики, Казань, Россия;
2. Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, Москва, Россия.

В последнее десятилетие материалы на основе фосфата кальция (ФК), такие как трикальцийфосфаты (ТКФ), широко используются в качестве заменителей костной ткани. ТКФ является крайне перспективным биосовместимым материалом, обладая остеокондуктивным и остеоиндуктивным свойствами. Однако некоторые недостатки, такие как непредсказуемая скорость резорбции и ограниченная остеоиндукция, не позволяют ТКФ в полной мере удовлетворить клиническим требованиям. Поэтому для разработки многофункциональных материалов ФК легируют различными катионами и анионами (магний Mg^{2+} , медь Cu^{2+} , кобальт Co^{2+} , марганец Mn^{2+} , железо Fe^{3+} и др.) [1].

Редкоземельные примеси, а именно гадолиний (Gd^{3+}) в ФК могут выступать в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, а также в роли люминофорных центров, используемых в виде оптических маркеров.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) известен как чувствительный неразрушающий метод исследования магнитных свойств и симметрии кристаллического поля различных соединений.

В нашем исследовании мы демонстрируем возможности различных методов ЭПР для комплексного изучения ФК. С помощью данного метода было выявлено наличие двух структурно-неэквивалентных позиций ионов гадолиния в кристаллической решетке ТКФ. Для каждого центра Gd^{3+} были определены основные параметры спинового гамильтониана (g-факторы, расщепление в нулевом поле и сверхтонкая константа) с динамическими (T_1 и T_2 релаксационными) характеристиками.

Полученные результаты могут быть использованы для качественного и количественного контроля включения гадолиния в структуру ФК и могут служить основой для квантово-химического моделирования кристаллической решетки и физико-химических свойств при создании материалов с желаемым функционалом.

Исследования выполнены при поддержке Госзадания FZSM-2023-0012.

Список литературы

1. Jeong J. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration //Biomaterials research. – 2019. – Т. 23. – №. 1. – С. 1-11.

Диссоциативные распады отрицательных ионов бромсодержащих молекул, образованных путем захвата электронов низких энергий

*Сафронов А.М., Пшеничнюк С.А., Таюнов М.М., Маркова А.В.,
Юсупова Р.М.*

ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов низких энергий (0-15 эВ) исследованы бромсодержащие молекулы, включая 2,7-дибромтрифенилен – органическое соединение, представляющее собой белый кристаллический порошок. Данное вещество относится к классу полициклических ароматических углеводородов и широко используется в органической химии в качестве исходного соединения для синтеза. 2,7-дибромтрифенилен обладает высокой термостабильностью, что позволяет использовать его в производстве высокотемпературных материалов, таких как полимеры, адгезивы и эластомеры.

Измерения проводились при температуре ячейки столкновений равной 140°C. 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.

Методом CAM-B3LYP/6-311+G(d) проведены теоретические оценки величины сродства молекулы 2,7-дибромтрифенилена 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.

Влияние заряда катиона и природы аниона на адсорбционные свойства супрамолекулярных комплексов $CB_n * Me^{z+}$

Свиридова Л.Н.,¹ Стенина Е.В.¹, Стенин В.Ф.²

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

2. МЦАИ РАН, Москва

Относительно новый класс молекулярных кавитандов ряда кукурбитурилов CB_n (n – число формирующих молекулу гликольурильных фрагментов) привлекает в последние годы значительный интерес исследователей, что обусловлено уникальными свойствами этих соединений: в частности, наличием объемной гидрофобной полости и гидрофильных порталов, обеспечивающих способность к одновременному комплексообразованию с органическими и неорганическими частицами с образованием супрамолекулярных комплексов. Наименее разработанной областью изучения свойств этих кавитандов является их поведение на межфазных границах. Нами проведено количественное исследование адсорбционных свойств комплексов ряда CB_n с некоторыми органическими соединениями и катионами щелочных металлов. Целью настоящей работы является изучение адсорбционных явлений на межфазной границе электрод/растворы $SrCl_2$ с добавками $CB6$ и $CB7$. Наиболее подробно исследована система $SrCl_2 + CB6$.

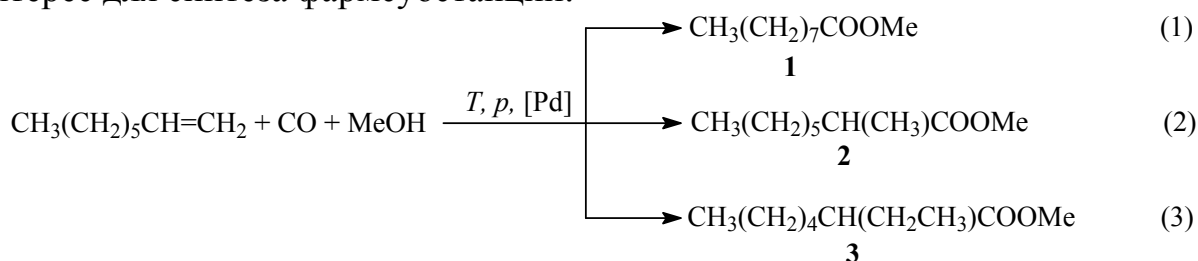
Как и в случае систем с однозарядными катионами, установлен факт формирования комплексами $CB6 * Sr^{2+}$ в широкой области потенциалов адсорбционного слоя, имеющего разную структуру при отрицательных и положительных зарядах электрода. Обнаружен эффект сужения области адсорбции при переходе от однозарядного супрамолекулярного комплекса $CB6 * Na^+$ к 2-х зарядному $CB6 * Sr^{2+}$. Смещение положительной границы области адсорбции комплекса $CB6 * Sr^{2+}$ в сторону отрицательных потенциалов относительно соответствующей границы для $CB6 * Na^+$ составляет около 400 мВ и очевидно обусловлено большим влиянием сил электростатического отталкивания в случае 2-х зарядного комплекса.

Выявлен и проанализирован эффект природы присутствующего в исследуемой системе аниона. В целом при переходе от отрицательных к положительным зарядам поверхности электрода происходит ослабление электростатического взаимодействия адсорбирующихся супрамолекулярных катионов с поверхностью электрода и усиление влияния анионов и свободных частиц лиганда на формирование и свойства адсорбционного слоя.

Карбонилирование октена-1 с использованием гомогенных каталитических систем на основе Co(II)

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

Карбонилирование с использованием CO открывает возможность введения карбонильной или карбоксильной группы в молекулы ненасыщенных соединений. Основным источником CO является синтез-газ, получение которого возможно не только на основе нефти и природного газа, но и альтернативных источников – каменного угля и отходов биомассы. Алкоксикарбонилирование, катализируемое гомогенными Pd-фосфиновыми системами с добавками сильных Н-кислот, протекает региоселективно в направлении образования сложных эфиров линейного строения в мягких условиях. Однако с практической точки зрения интерес представляет использование катализаторов на основе более дешевых металлов в отсутствие сильных Н-кислот. В карбонилировании октена-1 с использованием CO и метанола исследована каталитическая активность соединений Co(II). Целевым продуктом являлся метилпеларгонат (сложный эфир **1**), представляющий интерес для синтеза фармсубстанций:



В катализе карбонилирования октена-1 апробировали $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{acac})_2$ (где acac^- – ацетилацетонат-ион) с добавками органофосфиновых промоторов в среде толуола, метанола и уксусной кислоты. Для реализации каталитической функции необходимо восстановление Co^{+2} до Co^0 , для этой цели применяли смесь CO и H_2 (общее давление 6,1 МПа). Опыты проводили при 155 °С. Анализ реакционной массы и идентификацию продуктов осуществляли методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что одновременно с метоксикарбонилированием октена-1 протекает его гидроксикарбонилирование с образованием карбоновых кислот C_9 , гидроформилирование с образованием альдегидов C_9 и образование ацеталей. Наибольшая активность в направлении образования эфиров **1–3** установлена для $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в среде метанола. Наибольшая суммарная конверсия октена-1 составила 88,7 % за 7,5 часов с суммарным выходом эфиров **1–3** 36,0 %, суммарным выходом карбоновых кислот C_9 15,0 % и суммарным выходом альдегидов C_9 25,3 % при использовании $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в среде метанола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области, договор № ДС/140 от 22.07.2022 г.

Исследование кинетических закономерностей протекания процесса углекислотной конверсии метана в непрерывном и импульсном режимах

Симонов М.Н., Шутилов А.А.

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

В настоящее время ведется поиск вариантов получения синтез-газа и водорода ввиду ограниченности невозобновляемых природных ресурсов. Углекислотная конверсия метана может использоваться для синтеза этих продуктов путем утилизации парниковых газов. Однако протекание побочных реакций приводит к снижению выходов СО и водорода. Уменьшить влияние побочного процесса – обратной паровой конверсии СО – возможно путем проведения процесса в режиме химического циклирования. В ходе такого процесса каждый реагент подается поочередно, на этапе восстановления происходит превращение метана с образованием H_2 и СО и катализатор переходит в восстановленное состояние, а на этапе окисления катализатор окисляется диоксидом углерода. Ввиду особенностей проведения химического циклирования необходимо использовать носитель с высокой подвижностью кислорода. Ранее нами была показана высокая активность и стабильность никельсодержащих катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана.

В работе были приготовлены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ПЭМ, H_2 -ТПВ) никель содержащие катализаторы. Процесс углекислотной конверсии метана в стационарном режиме и в режиме химического циклирования проводили в проточной установке при 700 °С и времени контакта 10 мс. Каждый цикл состоял из 4 этапов: подача 15 об.% CH_4/N_2 в течение 1 минуты, далее продувка N_2 в течение 2 минут, после этого подавали смесь 15 об.% CO_2/N_2 в течение 1 минуты и завершали продувкой N_2 в течение 2 минут. Цикл повторяли 12 раз.

Сравнение соотношения H_2/CO в продуктах реакции при разных режимах показало, что проведение реакции в режиме химического циклирования позволяет получать синтез-газ с увеличенным до 4 соотношением H_2/CO . Данный подход является перспективным способом получения газовых смесей с высоким содержанием водорода из метана и диоксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 23-23-10054 и Новосибирской области № 0000005406995998235120802 / № р-72.

Влияние вырождения энергетических уровней на нарушение симметрии переносом заряда в октупольных молекулах

Сипливый Н.Б., Иванов А.И.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Симметричные квадрупольные и октупольные молекулы с идентичными донорно-акцепторными группами имеют нулевой дипольный момент в основном состоянии. Однако, в полярной среде после возбуждения и релаксации распределение заряда между ветвями молекулы может стать несимметричным и появится ненулевой дипольный момент. Этот процесс называется нарушение симметрии переносом заряда. Результатом этого процесса является то, что спектры оптического поглощения молекулы, в которой возможно нарушение симметрии не зависят от полярности растворителя, но спектры флуоресценции при этом претерпевают сильный сольватохромный сдвиг.

Нарушение симметрии также проявляется и в колебательных спектрах. Методами нестационарной ИК спектроскопии наблюдают полосу поглощения характеристических колебаний $C\equiv N$ и $C\equiv C$ групп, которые расположены в ветвях молекулы. В симметричном состоянии наблюдается только одна полоса поглощения, соответствующая антисимметричному колебанию, однако после возбуждения в процессе релаксации на временах релаксации растворителя появляется вторая полоса поглощения. Появление второй полосы поглощения – прямое свидетельство нарушения симметрии.

Мультихромные системы привлекают внимание перспективами их использования в различных развивающихся областях технологий, таких как органические светодиоды, нелинейная оптика, объемная оптическая память, органическая фотовольтаика.

В данной работе представлена модель, описывающая нарушение симметрии в возбужденных октупольных молекулах [1]. В рамках модели введены две координаты реакции и двумерный вектор нарушения симметрии, таким образом, становится возможным определить не только величину дипольного момента молекулы, но и его направление. Также модель описывает динамику взаимодействия молекулы со средой. Получена зависимость степени нарушения симметрии от полярности растворителя, выведены условия нарушения симметрии. Выявлены проявления вырождения уровней в нарушении симметрии. Полученные теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными для зависимости стоксового сдвига от полярности растворителя.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00180, <https://rscf.ru/project/22-13-00180/>)

1. N.B. Siplivy, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys. 2023, 158, P. 164301

Влияние параметров растворителя на динамику нарушения симметрии в квадрупольных молекулах

Сипливый Н.Б., Назаров А.Е., Феськов С.В., Иванов А.И.
Волгоградский государственный университет, Волгоград

Центросимметричные квадрупольные молекулы вида ADA или DAD, где D – донорная и A – акцепторная группа не имеют дипольного момента в основном состоянии. Однако, после фотовозбуждения полосы с переносом заряда у них появляется и растет дипольный момент, обусловленный разными зарядами на ветвях молекулы. Это явление называют спонтанным нарушением симметрии переносом заряда. Эти процессы активно исследуются в связи тем, что они протекают очень быстро и обеспечивают высокий выход состояния с разделенными зарядами.

Нарушение симметрии проявляется в оптических и ИК спектрах. Прямые свидетельства нарушения симметрии были получены методами нестационарной спектроскопии. Было обнаружено появление новых полос поглощения в ИК области, что интерпретируется как проявление переходов, запрещенных правилами отбора для однофотонного поглощения. Например, в симметричном состоянии поглощает только антисимметричное колебание $C\equiv N$ групп. В процессе нарушения симметрии в возбужденной молекулы на временах релаксации растворителя появляется вторая полоса поглощения, соответствующая симметричному колебанию.

Динамика нарушения симметрии проявляется и в спектральной динамике флуоресценции таких молекул. Величина стоксова сдвига содержит информацию о степени нарушения симметрии. Для извлечения из экспериментальных данных количественной информации о нарушении симметрии необходимы теория и ее численная реализация.

В докладе представлена компьютерная модель для расчетов динамики спектров флуоресценции квадрупольных молекул, обусловленной нарушением симметрии. Моделирование выполняется в рамках стохастического подхода, где случайное блуждание изображающих точек по поверхности свободной энергии определяется динамическими свойствами растворителя. Форма самой поверхности рассчитывается путем минимизации функционала свободной энергии квадрупольной молекулы в заданном электронном состоянии [1]. Оптические спектры рассчитываются в приближении сильной связи со средой, используя принцип Франка-Кондона.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-01061, <https://rscf.ru/project/22-23-01061/>)

1. A.E. Nazarov, A.I. Ivanov. J. Phys. Chem. B 2020, 124. P. 10787–10801.

Реакторные полимерные композиции на основе СВМПЭ: Синтез на бинарной каталитической системе, структура, свойства

*Старчак Е.Е.¹, Ушакова Т.М.¹, Гостев С.С.¹, Арутюнов И.И.²,
Крашенинников В.Г.¹, Гринев В.Г.¹, Новокшинова Л.А.¹*

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. РТУ МИРЭА, Москва

Реакторные полимерные композиции (РПК) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с молекулярной массой $M_w=1000$ кг/моль и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) с $M_w=48$ кг/моль получены в одностадийной полимеризации этилена на бинарной каталитической системе, включающей металлоценовый катализатор Me_2SiInd_2ZrCl/MAO , в присутствии которого образуется СВМПЭ, и постметаллоценовый катализатор $((CH_3)_3C_6H_2NCCCH_3)_2C_5H_3N]FeCl_2/MAO$, который отвечает за формирование фракции НМПЭ с $MM=48$ кг/моль. В зависимости от содержания модифицирующей фракции НМПЭ (от 6,3 до 29 мас.%) в СВМПЭ/НМПЭ изучены молекулярно-массовые характеристики, морфология и комплекс свойств синтезированных РПК.

Методом ГПХ, показано, что РПК представляют собой бимодальные композиции, на кривых молекулярно-массового распределения РПК наблюдается пик, соответствующий немодифицированному СВМПЭ и плечо в области низких молекулярных масс соответствующих НМПЭ. ИК-спектроскопией установлено, что синтезированные РПК, включают в себе фракции НМПЭ и СВМПЭ, которые представляют собой линейные полиэтилены. Методами РСА и ДСК показано, что введение НМПЭ в СВМПЭ, приводит к модификации кристаллической и аморфной фазы материала, наблюдается изменения толщин ламелей, и увеличение степени кристалличности РПК с отклонениями от правила аддитивности. При исследовании морфологии насцентных частиц методом СЭМ установлена большая разница в размерах частиц немодифицированных СВМПЭ и НМПЭ. С увеличением содержания доли фракции НМПЭ от 6,3 мас.% до 29 мас.% наблюдается уменьшение размеров частиц РПК. Причем в отличие от СВМПЭ это рыхлые агломераты со средним размером частиц ≈ 50 и суб-частиц ≤ 10 мкм, что говорит об однородном смешении компонентов в РПК. Все РПК имели высокие деформационно-прочностные характеристики. Введение всего 13 мас.% НМПЭ в СВМПЭ приводит к появлению ПТР= 0,06 г/10 мин (нагрузка 21,6 кг). Композиция с 29 мас.% НМПЭ имеет ПТР, равные 0,11 и 0,62 г/10 мин при нагрузках соответственно 5 и 10 кг, что позволяет перерабатывать ее высокопроизводительными методами, например, экструзией.

Работа выполнена при поддержке Госзадания (Проект № FFZE-2022-0009)

Распределение концентраций ионов во влажном воздухе тропосферы

Степанов И.Г.¹, Бычков В.Л.², Голубков Г.В.^{1,3}, Голубков М.Г.¹

1. ФИЦ ХФ РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Сведения о распределении концентраций ионов в тропосфере на высотах до 40 км имеют важное теоретическое и прикладное значение, поскольку участие ионов в физико-химических процессах определяет динамику формирования заряда тропосферы и облаков. Анализ процессов, приводящих к накоплению и изменению сорта ионов, необходим в связи с определением фоновых условий для развития различных типов атмосферных разрядов и разрядов, используемых в плазмохимических технологиях. Более того, знание ионного состава атмосферы требуется при моделировании устройств плазменной аэродинамики, когда необходимо создать область плазмы на высотах, где процессы ионизации за счет радона в приземном слое атмосферы мало эффективны.

Важнейшую роль в образовании ионов в тропосфере играют процессы ионизации с участием космических лучей. На рисунке 1 представлены данные по альтитудной зависимости скорости ионизации $Q(h)$ космическими лучами в области высот, на которых отсутствует ионизация за счет процессов с участием радона.

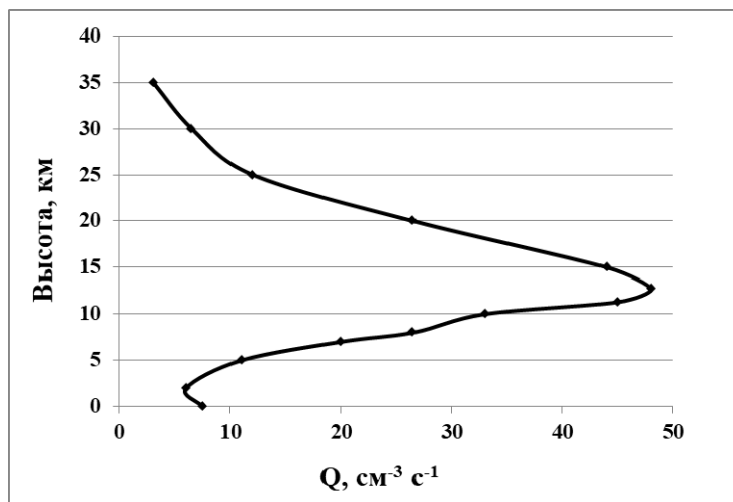


Рис. 1. Скорость ионизации космическими лучами в период высокой солнечной активности.

В докладе рассмотрены процессы образования комплексных ионов при участии молекул воды в тропосфере с учетом наличия космических лучей. Рассмотрены процессы ионизации, рекомбинации, кластеризации и образования сложных ионов. Представлен анализ элементарных процессов, протекающих в тропосфере, среди которых выделены доминирующие процессы с участием молекул O_2 , N_2 , воды, молекулярных и кластерных ионов. Рассмотрены также процессы с участием молекул NO и их кластерных ионов.

Новые ацетатные прекурсоры для платиновых нанесенных катализаторов

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

До настоящего времени выбор соединений платины, применяемых для приготовления нанесенных катализаторов методом пропитки, крайне ограничен (ацетилацетонат и нитраты платины(4+) и (2+)). Такие соединения не должны содержать каталитических ядов, но при этом должны быть хорошо растворимыми, недорогими в производстве, устойчивыми при хранении и легко восстанавливаться до металла. Идеальными прекурсорами могут быть карбоксилатные комплексы платины в степенях окисления (2+) и (3+), например ацетаты. Известно, что в производстве палладиевых нанесенных катализаторов по всем критериям лучшим соединением является ацетат палладия $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ (даже с примесью комплекса $\text{Pd}_3(\text{NO}_2)(\text{OAc})_5$), однако его платиновый аналог $\text{Pt}_4(\text{OAc})_8$ (I) совершенно недоступен для промышленности. В течении полувека никому так и не удалось предложить способ получения этого соединения с приемлемым выходом. До недавнего времени возможными альтернативами I были кластер $\text{Pt}_4(\text{NO}_2)_2(\text{OAc})_6$ [1] и анионные комплексы $\text{M}_2\text{Pt}_2\text{O}(\text{OAc})_5$ [2]. В ходе поиска надежного способа получения I в ИОНХ разработаны простые методы получения других ацетатных комплексов платины – от кластера $\text{Pt}_4(\text{OAc})_{12}$ до катионных комплексов $\text{Pt}_3(\text{OAc})_5\text{NO}_3$ и $\text{Pt}_3\text{O}(\text{OAc})_7 \times \text{AcOH}$. В патенте JP 5448628B2 (2014) описан способ получения основного ацетата $\text{Pt}(4+)$, но по этой методике удастся получить лишь смесь олигомерных комплексов $\text{Pt}(2+)$. Нами был разработан метод синтеза гетероядерных ацетатных комплексов состава $\text{MPt}(\text{OAc})_4$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и др. [3]. Эти соединения получены с высоким выходом и изучены различными методами физико-химического анализа, в т.ч. РСА и EXAFS. Они устойчивы при хранении, растворимы в полярных растворителях (в т.ч. воде) и восстанавливаются до металлической платины или интерметаллидов. Последние проявили высокую каталитическую активность в реакциях гидроочистки алкенов и в водород-воздушных топливных элементах [4,5].

[1] Л.А. Назарова, А.Г. Майорова, Г.И. Кузнецова, а.с. СССР 464596 (1975) [2] Столяров И.П., Черкашина Н.В. Фатюшина Е.В. Патент РФ 2565423 (2015)

[3] Столяров И.П., Черкашина Н.В., Фатюшина Е.В. Патент РФ 2647131C1 (2018)

[4] V.A. Grinberg, N.A. Mayorova, A.A. Pasynsky et al., *Electrochimica Acta*, 2019, v.299, p.886

[5] N.A. Mayorova, A.D.Modestov, V.A. Grinberg et al., *Materials Chemistry and Physics*, 2021, v.259, 123968

Исследование фотофизики люминесцентных гелиценов

Таможникова В.С.^{1,2}, Глебов Е.М.^{1,2}, Ширинян В.З.³

1. НГУ, Новосибирск
2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
3. ИОХ РАН, Москва

В Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезированы гелицены (рис.1), обладающие высокими квантовыми выходами люминесценции и абсолютной фотохимической стабильностью. Спектры поглощения и люминесцентных нейтральной и протонированной форм сильно различаются (рис. 2). Соединения представляются перспективными в качестве лазерных сред и сенсоров на кислоты.

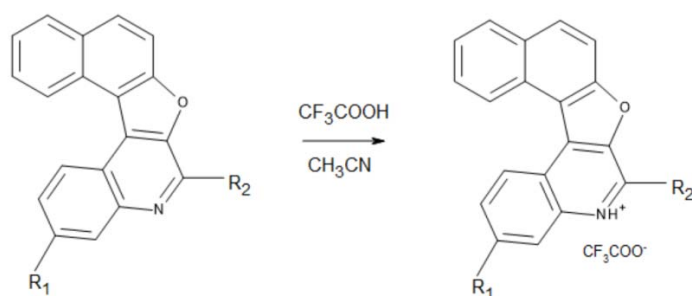


Рисунок 1. Люминесцентные гелицены. $R_1 = \text{Br}, \text{OMe}$. $R_2 = \text{MeOPh}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3\text{Ph}$.

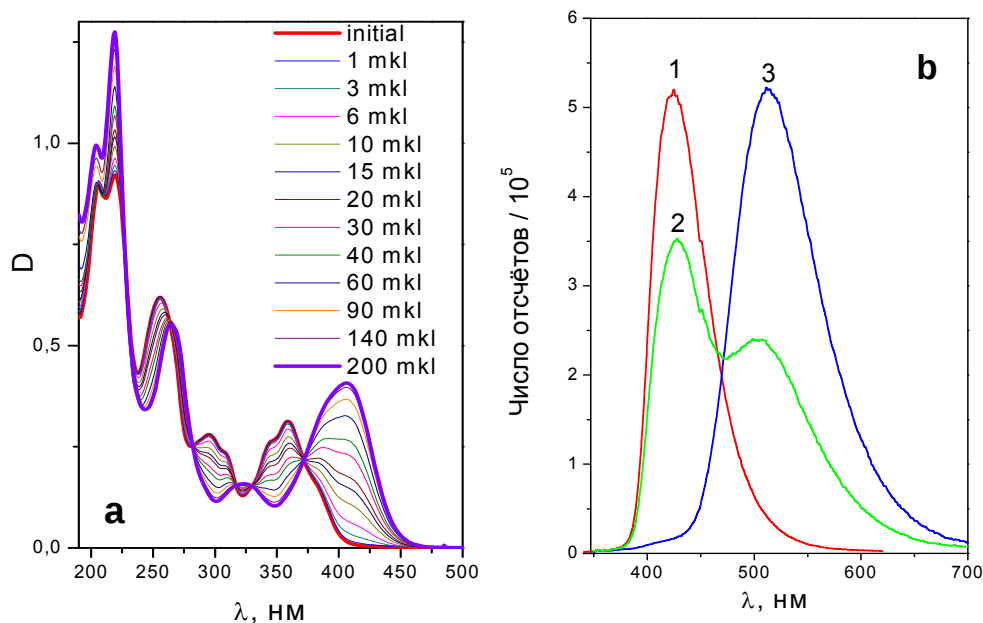


Рисунок 2. Поглощение (a) и люминесценция (b) типичного гелицена. (a) – изменение электронного спектра поглощения при последовательном добавлении CF_3COOH , (b) – спектры люминесценции при разных концентрациях кислоты.

Новые диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых асимметрических превращениях

Трунина В.М., Луканьков А.И.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Получен ряд диамидофосфитов L1–L5 с (11*S*,12*S*)-бис(гидроксиметил)-9,10-дигидро-9,10-этаноксифосфоновым остовом.

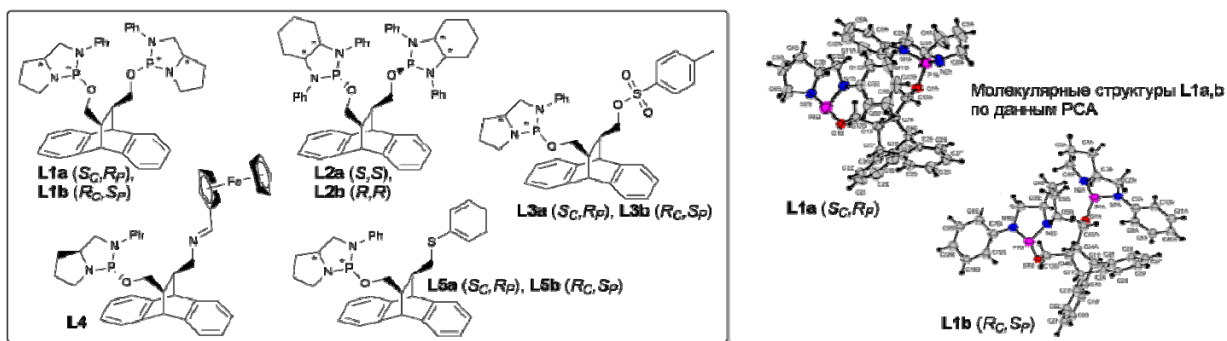


Рис. 1. Структура соединений L1-L5.

Новые лиганды были использованы в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (до 98% *ee*), коричневого ацетата (до 90% *ee*), 2-(диэтоксифосфорил)-1-фенилаллилацетата (до 71% *ee*).

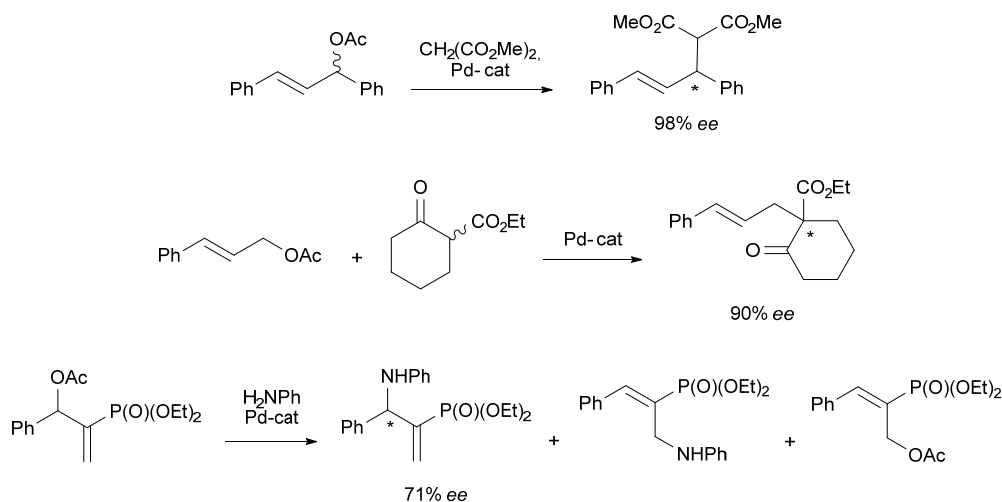


Рис. 2. Схемы каталитических реакций.

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

Энергоэффективный синтез высокопористой функциональной керамики с высокой температурной, химической и радиационной стойкостью на основе оксида скандия

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

Большинство известных материалов под воздействием облучения (а также иных агрессивных и высокоэнергетических факторов) испытывают структурные превращения, которые приводят к нежелательным изменениям их характеристик и деструкции. Особенно сильное влияние облучение оказывает на механические свойства и коррозионную стойкость вследствие радиационного распухания кристаллической решетки материалов и разрушения связей. Наиболее деструктивное влияние на узлы и элементы реакторов оказывает нейтронное облучение.

Известно, что наиболее устойчивы к облучению кристаллические структуры с плотной упаковкой, присущей простым структурам с высокой симметрией в отличие от анизотропных. Керамика на основе Sc_2O_3 представляет собой бесцветные кристаллы кубической сингонии.

В современных реакторах на быстрых нейтронах распространено применение жидкометаллического теплоносителя. По стойкости в потоке жидкого металла оксид скандия (температура плавления 2450°C) от 8 до 20 раз превосходит все известные и применяемые материалы.

Целью работы являлся синтез керамических мембран на основе оксида скандия с высокой открытой пористостью для фильтрующих элементов, а также углубленный анализ структуры и морфологии их порового пространства.

Для её достижения в процессах синтеза материалов на основе Sc_2O_3 , инертного к спеканию, применено комбинирование методов компактирования (прессование, экструзия), технологического горения и СВС, обеспечивших энергоэффективность и оптимальные физико-механические свойства. Методика экспериментов предусматривала исследование характеристик материалов методами РФА, СЭМ, БЭТ, точки пузырька, ртутной порометрии и др. Сочетание методик позволило получать высокопористую керамику со следующими характеристиками: открытая пористость порядка 52%; удельная поверхность $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер пор порядка $1,4 \text{ мкм}$, эквивалентный гидравлический диаметр пор 150 нм ; плотность порядка $2,15 \text{ г/см}^3$; прочность на сжатие около 2 МПа .

Благодарности:

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-00739, <https://rscf.ru/project/22-23-00739>

Определение состава углеводородных ракетных топлив современными хроматографическими методами

Клеттер Е.А.¹, Ульянов А.В.², Соболева О.В.¹

1. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии МО РФ», Москва

2. ИФХЭ РАН, Москва

Углеводородные топлива широко применяются в различных отраслях. В 90-ые годы прошлого века по разным причинам свернули производство некоторых ракетных топлив. В настоящее время возобновляется их производство, но на другом сырье и по модернизированным технологиям. При этом эксплуатационные характеристики должны быть сохранены.

Существующие показатели качества углеводородных ракетных топлив, а также методы их определения, разрабатывались более 50 лет назад и носят усредненный, интегральный характер. Утвержденные методики анализа состава углеводородных топлив также разрабатывались более 50 лет назад и не учитывали химического состава топлив из-за ограниченности характеристик аналитического оборудования. Получаемые на современном аналитическом оборудовании результаты часто довольно сильно отличаются от привычных «классических», но более информативны. На основании получаемых на современном аналитическом оборудовании результатов возможно определение эксплуатационных характеристик топлив и прогнозирование их сохраняемости.

В настоящей работе проведено сравнение результатов определения состава топлива «Нафтил» хроматографическими методами, в том числе методом двумерной хроматографии. Показано, что результаты, полученные методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием по аттестованной и внесенной в Госреестр методике, существенно отличаются от результатов, полученных методом двумерной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. При сравнении полученных результатов с литературными данными выяснено, что состав топлива, определенный по аттестованной методике, соответствуют литературным данным 50-ти летней давности, но отличаются от результатов исследования методом двумерной хроматографии. В составе образцов опытно-промышленной партии топлива обнаружены соединения, присутствие которых приведет к ухудшению эксплуатационных характеристик топлива при хранении. Наименее устойчивыми являются полициклические углеводороды, среди которых обнаружены выделены замещенные инданы и индены, которые, по литературным данным, наиболее склонны к трансформации. Полученные в ходе работы результаты взяты за основу для разработки изменений в существующую нормативную документацию.

Влияние полярности среды на структуру алкиламмониевых протонных ионных жидкостей с мезилат анионом

Федорова И.В.¹, Иванов А.М.^{1,2}

1. ИХР РАН, г. Иваново

2. ФГБОУ ВО ИГХТУ, г. Иваново

В настоящее время квантово-химические расчеты все чаще используются химиками-исследователями для прогнозирования реакционной способности катиона и аниона и возможности образования водородной связи в протонных ионных жидкостях (ПИЖ), а также для оценки энергии взаимодействия и геометрии ионных пар, как простейших единиц ПИЖ. Извлекаемая из расчетов информация представляется интересной для направленного синтеза новых ионных жидкостей с заданными свойствами. Однако даже в современных компьютерных исследованиях, на наш взгляд, уделяется недостаточное внимание воздействию среды на электронную структуру данных соединений.

В связи с этим мы сочли необходимым оценить специфику изменений в структуре и характере ион-ионного взаимодействия в ионных парах, составляющих ПИЖ: мезилата пропиламмония (PrA/MsO), мезилата дипропиламмония (DPrA/MsO) и мезилата трипропиламмония (TPrA/MsO) под влиянием среды. Квантово-химические расчеты выполнены методом B3LYP-GD3/6-31++G(d,p) как в газовой фазе, так и с учетом неспецифической сольватации в рамках континуальной модели C-PCM для различных значений диэлектрической постоянной среды. Проанализировано влияние природы катиона на структурно-энергетические характеристики ионных пар изучаемых ПИЖ.

В результате проведенных расчетов для всех трех жидкостей установлены энергетически наиболее стабильные структуры ионных пар, в которых катион и анион, помимо кулоновского взаимодействия, удерживаются вместе водородной связью. В отличие от TPrA/MsO, ионные пары PrA/MsO и DPrA/MsO имеют две равные по силе водородные связи. Рассчитанные с применением модели C-PCM структуры ионных пар во многом схожи со строением их в газовой фазе. Вместе с тем эффект сольватации оказывает сильное влияние на величины энергии ион-ионного взаимодействия в ионных парах. С увеличением диэлектрической постоянной среды между катионом и анионом в ионных парах наблюдается ослабление ион-ионного взаимодействия, в том числе и водородной связи.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-23-01155.

Новый лиганд на основе TADDOL в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения

Фирсин И.Д., Минаева О.В.

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань

При взаимодействии TADDOL 1 с аминосульфидом 2 (в присутствии DMAP) синтезирован амидофосфит 3 (Схема 1). Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.

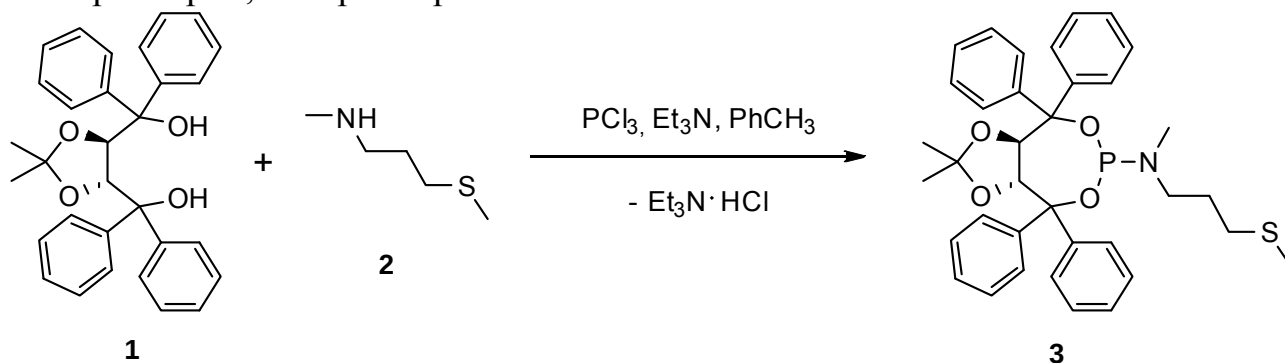


Схема 1. Получение амидофосфита 3.

Новый лиганд успешно использован в качестве асимметрического индуктора в Pd-катализируемых реакциях алкилирования (E)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 98% ee), аминирования (E)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 96% ee). (предкатализатор – $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$) (Схема 2).

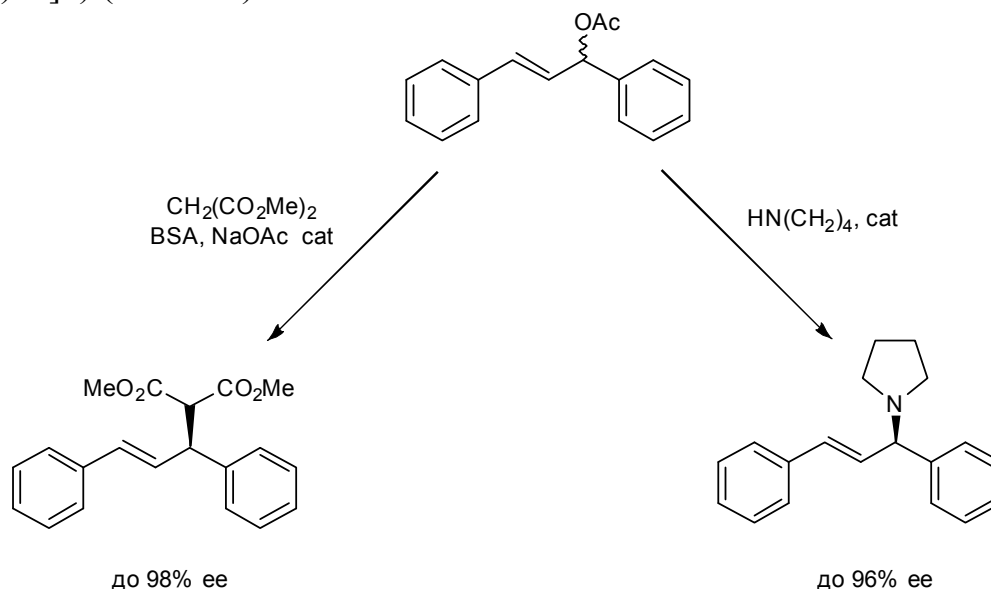


Схема 2. Каталитические реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00197).

Гидрогели на основе амфифильных биосовместимых блок-сополимеров D,L-лактида и этиленгликоля

Фомина Ю.С.¹, Загоскин Ю.Д.¹, Григорьев Т.Е.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1. ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Еникколопова РАН, Москва

В настоящее время амфифильные блок-сополимеры на основе биосовместимых и биоразлагаемых полиэфиров представляют большой научный интерес. Способность к самоорганизации в водных средах в различные надмолекулярные структуры делает их перспективными во многих областях биомедицины: в качестве средств доставки лекарств, противоожоговых покрытиях и т.д. При относительно высоких концентрациях, за счет образования проходных цепей, такие сополимеры способны формировать упругие гидрогели. Однако для большинства известных систем уровень механических характеристик, как правило, недостаточно высокий, что существенно сужает спектр их возможных применений. Разработка гидрогелевых материалов с регулируемыми физико-механическими характеристиками, а также детальное понимание связи структура-свойство является актуальной задачей.

Как было показано ранее, на агрегацию гидрофобных блоков и структуру гидрогелей влияет как состав сополимеров, так и способ получения материалов [1]. В настоящей работе была синтезирована серия тройных блок-сополимеров P(D,L)LA-PEG-P(D,L)LA с различным гидрофильно-гидрофобным балансом. Синтез проводили в расплаве при температуре 160 °С в запаянных вакуумированных ампулах. В качестве катализатора использовали 2-этилгексаноат олова (II). На основе синтезированных сополимеров получены гидрогели методом замены органической фазы на воду. По положению максимума на кривых рентгеновского рассеяния в малых углах были рассчитаны межплоскостные расстояния между рассеивающими центрами полимерной сетки. Установлено, что с увеличением длины гидрофобного блока, уменьшается межплоскостное расстояние. Механические испытания материалов показали, что значения модуля упругости систем превышают 40 кПа, что является рекордным для данных систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Загоскин Ю.Д., Григорьев Т.Е., Крашенинников С.В. и др. Гидрогели и губчатые материалы на основе тройных блок-сополимеров лактида и этиленгликоля // Доклады академии наук. 2019. Т. 486, № 4. С. 433–436.

Квантово-химическое исследование электронной структуры молекул с f-элементом в составе

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

Химические соединения, содержащие f- и тяжелые d-элементы, обладают рядом исключительных свойств, из-за которых они представляют широкий практический интерес. Однако уже теоретическое исследование электронной структуры таких молекул связано с рядом трудностей. Как правило, расчеты требуют одновременного учета релятивистских и корреляционных эффектов на самом высоком уровне. Связано это с тем, что поливалентные тяжелые d- и f-элементы часто имеют ярко выраженный мультиконфигурационный характер и высокую плотность низколежащих электронных состояний, для корректного описания которых требуется очень высокая точность.

В работе был использован метод релятивистского псевдопотенциала остова, который позволяет кардинально сократить вычислительные затраты путем уменьшения числа электронов, явно участвующих в расчете. На следующем этапе проводится восстановление волновых функций в области ядра [1] для вычисления различных свойств, сконцентрированных остовой области тяжелого атома.

В качестве критерия проверки воспроизведения электронной плотности был выбран химический сдвиг (ХС) линий рентгеноэмиссионного спектра (РЭС) атома [2] в различных соединениях, поскольку он обладает высокой чувствительностью к изменениям электронной структуры в остове.

Объектами исследования выбраны молекулы YbHal_n ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, n = 2, 3$). Атом иттербия находится в двух разных валентных состояниях: +2 и +3. В первом случае 4f-оболочка полностью закрыта, а во втором – открыта.

Для данных молекул были вычислены структурные параметры, а именно длины связей Yb-Hal и углы между Hal-Yb-Hal. Также проведен расчет химических сдвигов линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ – линий РЭС в молекуле YbHal_3 относительно молекулы YbHal_2 . Полученные результаты сравниваются с экспериментальными значениями.

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

1. Titov A. V. et al. Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems. Springer, Dordrecht, 2006. 253-283.

2. Lomachuk Y. V., Titov A. V. PRA. 2013. 88, 6. 062511.– №. 6. – С. 062511.

Термодинамический анализ высокотемпературной конверсии водорослей в горючий газ

*Цветков М.В.^{1,2}, Подлесный Д.Н.¹, Зайченко А.Ю.¹, Салганский Е.А.¹,
Цветкова Ю.Ю.¹, Махонин Д.М.², Салганская М.В.¹*

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

Проведен термодинамический расчет химических равновесий продуктов конверсии водорослей с брутто-формулой $C_1H_{1.66}O_{1.4}$ для определения условий получения горючего газа с наибольшей калорийностью. С их помощью можно количественно оценить состав горючего газа, получаемого при газификации и пиролизе водорослей. Увеличение коэффициента избытка топлива (ϕ) приводит к повышению содержания монооксида углерода и водорода, как в случае газификации, так и в случае пиролиза водорослей. Увеличение рабочего давления с 0.1 до 1 МПа при температуре газификации 1000 К приводит к образованию незначительного количества метана (~ до 5 моль.%), снижению мольного содержания водорода и монооксида углерода в конечных продуктах, а также к коксообразованию (при $\phi \geq 7$). Увеличение температуры с 1000 К до 1300 К приводит к снижению количества водорода и увеличению количества монооксида углерода в продуктах газификации. Повышение давления при температуре 1300 К практически не оказывает влияния на равновесный состав продуктов в получаемом горючем газе.

С точки зрения использования газообразных продуктов, получаемых при газификации и пиролизе водорослей, в качестве синтез-газа, оптимальным можно считать рабочее давление равное 0.1 МПа и температуру 1000 К (25.95 моль.% H_2 и 27.84 моль.% CO в случае газификации при $\phi=10$ и 35.71 моль.% H_2 и 40.47 моль.% CO в случае пиролиза).

Для пиролиза водорослей характерны закономерности изменения состава горючего газа, аналогичные процессу газификации. Отличие возникает при температуре 1000 К и давлении 1 МПа: в продуктах пиролиза появляется конденсированный углерод. Выход кокса составляет ~4.23 г на 100 г морских водорослей с брутто-формулой $C_1H_{1.66}O_{1.4}$.

В зависимости от нужд потребителя по использованию продуктов газификации и пиролиза можно варьировать их состав с помощью управляющих параметров: давления, температуры и коэффициента избытка топлива. При этом полученный горючий газ можно использовать для выработки тепловой и/или электрической энергии, а в случаях образования конденсированного углерода последний можно использовать в качестве удобрения или адсорбента.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации №АААА-А19-119022690098-3 и №122012500156-1.

Пиролиз морских растений с получением биоуглей

Цветков М.В.^{1,2}, Подлесный Д.Н.¹, Зайченко А.Ю.¹, Цветкова Ю.Ю.¹,
Махонин Д.М.²

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

В настоящей работе экспериментально исследован пиролиз различных морских растений: трава Зостера (Взморник), Анфельция тобучинская, высшие водные растения, ламинария японская.

Пиролиз проводили в муфельной печи в кварцевой бутылки, в которую помещали образцы сушеных морских растений. Образцы нагревали с комнатной температуры до 500°C со скоростью 200°C/ч, последовательно выдерживая при 200°C, 300°C, 400°C, 500°C в течение 1 часа при каждой температуре.

Образцы высушенных водорослей анализировали на содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода (по разнице) методом сжигания в потоке кислорода на CHNS/O элементном анализаторе «Vario MICRO cube» (см. табл.). Также в таблице приведён выход летучих веществ и биоугля при конечной температуре (500°C).

Таблица. Характеристика морских растений.

Вид растения	Элементный состав, мас%					Технический анализ, мас%	
	С	Н	N	S	O	Выход летучих	Выход биоугля
трава Зостера	39,82	5,82	0,47	0,86	53,03	63,88	24,11
Анфельция тобучинская	44,57	5,91	4,04	1,13	44,35	58,93	41,07
высшие водные растения	42,18	5,84	2,20	0,75	49,03	35,00	65,00
ламинария японская	39,82	4,99	1,21	1,04	52,94	22,07	77,93

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации № АААА-А19-119022690098-3 и № 122012500156-1.

Гидрофилизация пленок полипропилена поливиниловым спиртом в нанокомпозитах, полученных методом крейзинга

Чаплыгин Д.К., Назаров А.И., Ярышева А.Ю.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Гидрофобность многих полимеров (полиолефинов, полиэтилентерефталата, поликапролактона, полилактида, тефлона и т.д.) зачастую ограничивает их практическое применение, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется поискам способов гидрофилизации полимеров как к одному из направлений для модификации и получения новых полимерных материалов с улучшенными свойствами.

В данной работе для решения этой сложной научной и технологической проблемы использовано явление крейзинга. Крейзинг происходит при непрерывном заполнении формирующейся пористой структуры окружающей средой, поэтому растворенные в ней низко- и высокомолекулярные вещества способны проникать в поры деформируемого полимера с образованием нанокомпозитов.

На основе пленок полипропилена (ПП), деформируемых в растворах поливинилового спирта (ПВС) по механизму крейзинга, были получены новые полимер-полимерные нанокомпозиты. Методами атомно-силовой микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, гравиметрии, при проведении механических испытаний, с измерением краевых углов смачивания и объемной пористости исследованы механизм деформации ПП в растворах высокомолекулярного соединения, структура, состав, теплофизические свойства и смачиваемость полученных материалов. Установлено, что деформация ПП в растворах ПВС происходит по механизму крейзинга, и полимерный раствор эффективно заполняет структуру ПП (с размерами щелевидных пор 29 ± 7 и 74 ± 15 нм при 200% степени вытяжки). Показано, что степень растяжения ПП и концентрация ПВС в растворе позволяют контролировать пористость матрицы и состав нанокомпозитов. Содержание вводимого ПВС может достигать 45 мас.% при 300% степени вытяжки ПП. После удаления летучей жидкой среды ПВС кристаллизуется в затрудненном пространстве мезопористой матрицы ПП с понижением степени кристалличности на 33-35 %. Введение гидрофильного компонента приводит к улучшению смачивания ПП, и краевой угол снижается с 98 для исходного ПП до 42 градусов для композита. Гидрофилизацию с использованием явления крейзинга можно рассматривать как способ модификации, переработки и вторичного использования крупнотоннажного полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 23-23-00180.

Влияние электрического поля на кинетику рекомбинации носителей заряда на квази-одномерном молекулярном проводнике

Четвериков А.О.^{1,2}

1. НГУ, Новосибирск

2. ИХКГ СО РАН, Новосибирск

В органической электронике существует задача измерения внутримолекулярной подвижности носителя заряда, мигрирующего по молекуле сопряжённого полимера. Для решения этой задачи используется ряд экспериментальных методик, однако получаемые ими данные имеют большой разброс. В связи с этим для расширения экспериментальных возможностей необходимо развитие новых подходов. Одним из таких может быть анализ влияния внешнего электрического поля на кинетику геминальной рекомбинации носителей заряда, локализованных на одной и той же изолированной полимерной цепи. Сама кинетика может определяться не только внутримолекулярным транспортом носителей, но и другими процессами, однако влияние электрического поля связано, в большей степени, с миграцией носителей вдоль молекулы.

Молекула сопряженного полимера представима цепочкой, содержащей $N+1$ равноудалённых мест локализации. Можно считать, что один из носителей перемещается вдоль цепи прыжками в соседние звенья, а другой закреплён на конце. Когда частицы оказываются в одной позиции они рекомбинируют. Таким образом, кинетика геминальной рекомбинации носителей заряда во внешнем электрическом поле может быть описана решением краевой задачи стохастического ассиметричного одномерного блуждания с отражающей и поглощающей границами.

Целью данной работы являлось получение аналитического решения этой задачи, в том числе с учётом такого осложняющего обстоятельства, как кулоновское взаимодействие частиц. Комбинируя спектральный подход и метод изображений, удалось получить точное аналитическое решение поставленной задачи, а также при некоторых упрощающих предположениях учесть взаимодействие носителей между собой. Область применимости полученного решения проанализирована с помощью компьютерного моделирования методами Монте-Карло. Для кинетики получены выражения в предельных случаях.

Рассмотрена ситуация, когда частота переходов определяется в рамках теории Маркуса, которая задаёт зависимость от электрического поля и кулоновского взаимодействия носителей между собой. Показано, что из сравнения с экспериментальными данными определяются не только такие параметры, как энергия реорганизации и время оседлой жизни носителей, но и их начальное распределение по полимерной молекуле.

Работа поддержана РФФ (проект №21-13-00278)

Эластопроводимость германеновых нанолент с донорными и акцепторными примесями

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

Одной из приоритетных проблем физики конденсированного состояния является получение материалов с заданными свойствами и возможностью управлять ими. Одним из приоритетных решений этой проблемы является поиск новых неуглеродных перспективных 2D-материалов, имеющих структуру, аналогичную графену, но при этом обладающих запрещенной зоной. Предсказанный в 2009 г. и успешно синтезированный в 2014 г., германен является одним из самых перспективных наноматериалов «постграфеновой эры» [1].

В данной работе представлены результаты теоретического исследования пьезорезистивных свойств германеновых нанолент (GeNR), содержащих донорные и акцепторные дефекты замещения на примере атомов мышьяка (As) и галлия (Ga). Изучено поведение зависимости продольной компоненты тензора эластопроводимости $M(\delta)$ от относительной деформации растяжения (сжатия), типов и концентрации дефектов.

Выражение для зонной структуры деформированных германеновых нанолент (GeNRs) получено, исходя из представления о деформации зоны Бриллюэна, и подробно описана в [2]. Расчет электронного спектра допированных GeNR проводился с помощью периодической модели Андерсона.

Полученные результаты расчёта продольной компоненты тензора эластопроводимости как функции относительной деформации растяжения (сжатия), типов и концентрации дефектов показывают качественно различное поведение при наличии n - и p -типов примесей. Количественно величина M выше по модулю у проводящих нанолент n -типа с примесями мышьяка. У полупроводниковых нанолент p -типа продольная компонента оказывается выше, чем у n -типа, при малых концентрациях галлия.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-22-20048 (<https://rscf.ru/project/22-22-20048/>) и за счёт средств бюджета Волгоградской области.

- [1] Acun A., Zhang L., Bampoulis P., Farmanbar M., van Houselt A., Rudenko A.N., Lingenfelder M., Brocks G., Poelsema B., Katsnelson M.I., Zandvliet H.J.W. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27. P. 443002.
[2] Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosoza I.A. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. Vol. 32. No. 14. P. 145301.

Гемилабильные *P,S*-диамидофосфиты в асимметрическом катализе

Чучелкин И.В., Сафронова С.В., Васильев Р.М.

РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

Изучено координационное поведение хиральных диамидофосфитов с тиоэфирными заместителями в отношении Pd(II). Показано, что данные лиганды являются гемилабильными и могут образовывать *P,S*-хелаты, мостиковые комплексы «голова к голове» и «голова к хвосту», координационные полимеры, а также комплексы, в которых два лиганда связаны с металлом *P*-монодентатно (Рис. 1). На тип координации помимо мольного отношения лиганд / палладий оказывает влияние строение диамидофосфитного цикла и количество звеньев в экзоциклическом тиоэфирном фрагменте [1-3].

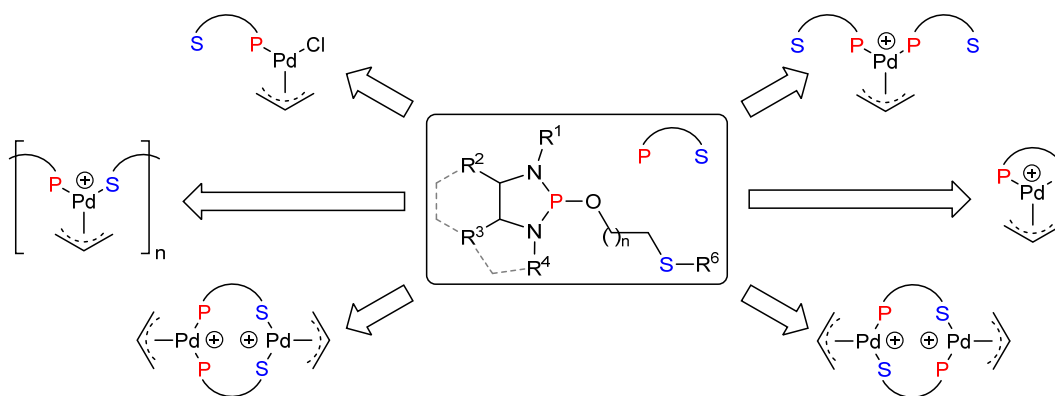


Рисунок 1. Координационное поведение диамидофосфитных лигандов с тиоэфирными фрагментами.

Новые лиганды в составе металлокомплексов и каталитических композиций, формируемых *in situ*, были использованы в качестве хиральных индукторов в Pd-катализируемых асимметрических реакциях аллилирования (Рис. 2). Установлена зависимость асимметрической индукции от типа координации лиганда в комплексе [1-3].

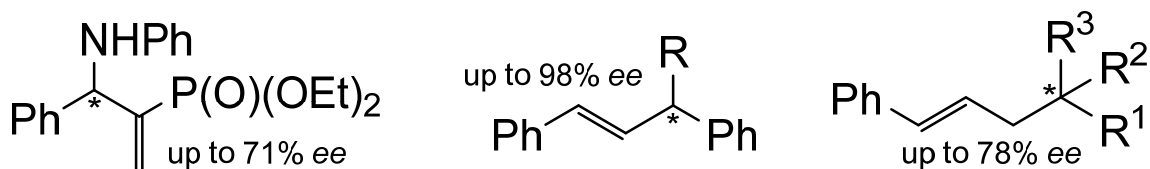


Рисунок 2. Продукты каталитических реакций.

Литература:

1. I.V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov, et al, *Dalton Trans.*, 2020, 49, 5625.
2. I.V. Chuchelkin, K. N. Gavrilov, et al, *Organometallics*, 2021, 40, 3645.
3. K.N. Gavrilov, I. V. Chuchelkin, et al, *New J. Chem.*, 2022, 46, 1751.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00197).

Квантовохимическое и экспериментальное исследование *cis*- и *trans*-изомеров и таутомеров молекулы β -енаминона

Шайдуллина А.Ф.¹, Савостина Л.И.^{1,2}, Туранов А.Н.²

1. Казанский (Приволжский) федеральный университет, город Казань

2. Казанский научный центр РАН, город Казань

Перспективными лигандами для создания фотоуправляемых материалов являются молекулы енаминовой группы. Данного рода соединения имеют как *цис*- и *транс*- изомерные формы, так и различные таутомерные формы. В работе были получены оптимальные структуры всех возможных таутомеров и конформеров молекулы β -енаминона, рассчитаны спектры поглощения, как с учетом растворителя, так и без учета растворителя и соотнесены с экспериментальными данными.

Методом DFT с использованием функционала CAM-B3LYP [1] и базисного набора def2-TZVP [2] нами были проведены расчеты оптимальной геометрии *cis*- и *trans*- изомеров молекулы β -енаминона и ее таутомеров без учета растворителя в программном пакете ORCA [3]. Рассчитаны спектры поглощения для всех изучаемых соединений с учётом растворителей (CCl₄, ДМСО, ацетонитрил, ацетон и гексан), так и без учета растворителей.

Расчеты показали, что оптимальным и более устойчивым состоянием β -енаминона является *cis*- изомер, однако разность в энергии между *cis*- и *trans*- изомерами не велика, порядка 0,1 эВ. На рис.1 представлены оптимальные геометрии *cis*- и *trans*- изомеров.

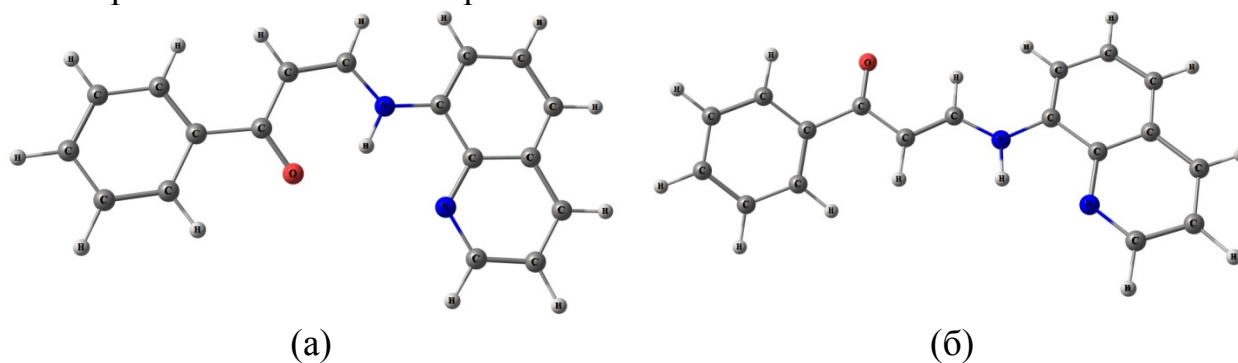


Рис. 1 Оптимизированная геометрия *cis*- (а) и *trans*- (б) изомеров, рассчитанные методом DFT (CAM-B3LYP/ def2-TZVP) без учета растворителя

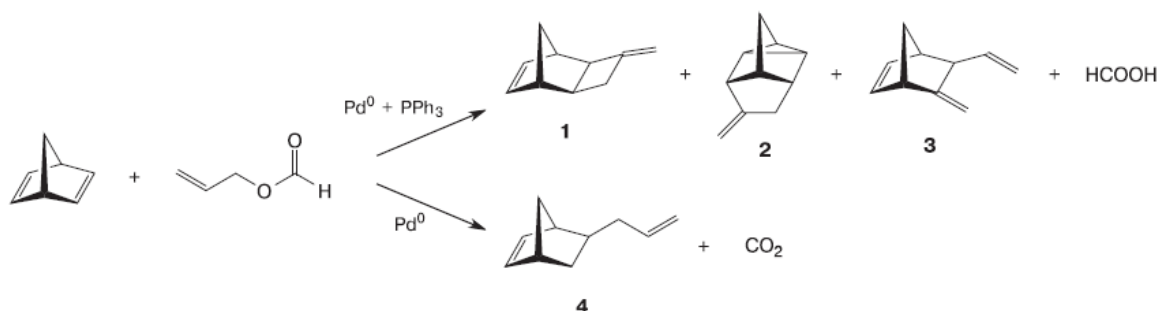
Список литературы:

1. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. (2004) A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) Chem. Phys. Lett., V.393, 51-57.
2. Weigend, F. (2005) Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy Phys. Chem. V.7, Iss.18. 3297-3305.
3. Neese, F. (2012) The ORCA program system. WIREs Comput Mol Sci. 2 73– 78

Энантиселективность аллилирования норборнадиена в присутствии фосфиновых комплексов Pd по данным DFT расчетов

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

Реакция бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена, НБД) с аллилкарбоксилатами в присутствии комплексов переходных металлов является перспективным способом синтеза сложных карбоциклических соединений. В присутствии фосфиновых комплексов Pd взаимодействие НБД с аллилформиатом приводит к продуктам *экзо*- (**1**, **3**, **4**) и *эндо*-строения (**2**).



Особый интерес представляет возможный синтез энантиомерно чистых норборненовых производных. Ранее проведенное моделирование методом функционала плотности (DFT) каталитического аллилирования НБД позволило определить стадии, влияющие на регио- и стереоселективность реакции. Показано, что строение (*экзо/эндо*) продукта аллилирования НБД предопределяется на стадии формирования первой С–С связи между аллильным лигандом и НБД.

В настоящей работе для оценки влияния хиральных фосфиновых лигандов $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Pr^i , Bu^i , Ph , *n*-Tol, циклогексил) на энантиоселективность аллилирования НБД использован LRC-функционал $\omega\text{B97X-D3}$. Согласно расчетам, на соотношение энантиомеров, в основном, влияют два эффекта – $\text{CH}\cdots\pi$ взаимодействие с участием арильных групп фосфина и взаимное отталкивание объемных лигандов в координационной сфере Pd. В присутствии $\text{PPh}(\text{Bu}^i)(\text{Pr}^i)$, $\text{PPh}(\text{Pr}^i)\text{Me}$ и $\text{P}(\text{Bu}^i)(\text{Pr}^i)\text{Me}$ реакция может протекать с высокой региоселективностью по отношению к *экзо*-продуктам аллилирования **1**, **3** и **4**. Во всех рассмотренных случаях наблюдается преобладание одного из энантиомеров *экзо*-продукта, а при использовании $\text{PPh}(\text{Pr}^i)\text{Me}$ может быть получен максимальный энантиомерный избыток (96%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-00123.

Исследование газодинамических свойств высокостабильного детонирующего шнура

*Шахмаев С.В., Гагаркин Д.М., Галиуллин И.Г., Дунаев В.Н., Сарафанников А.В.,
Смирнов Е.Б.*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск

В докладе приведён обзор экспериментальных результатов исследований газодинамических свойств высокостабильного детонирующего шнура (ВДШ) после его ускоренного теплового и естественного старения. Также представлены результаты газодинамических испытаний данных образцов ВДШ после оказания на них различных внешних воздействий: механических (линейные растягивающие нагрузки, перегиб, пережатие), тепловых (повышенные и пониженные температуры), воздействия воды.

Проведена сравнительная оценка взрывчатых характеристик образцов свежеизготовленного ВДШ с образцами состаренного ВДШ.

Влияние структуры цеолита на синергизм меди и церия в катализе селективного окисления СО на Cu/Ce модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA

Иванин И.А.¹, Удалова О.В.², Каплин И.Ю.¹, Шилина М.И.¹

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ФИЦ химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

Системы CuO-CeO₂ широко используются в реакции селективного окисления СО в присутствии H₂ (CO-PROX) с целью получения водорода высокой степени очистки. Целью настоящей работы является установление влияния структурного типа цеолита и отношения Si/Al на формирование активных центров и каталитические характеристики медь-церий-модифицированных цеолитов в реакции CO-PROX.

Методом последовательной пропитки по влагоемкости с использованием цеолитов ZSM-5 (Si/Al = 15, 28, 40) и BEA (Si/Al = 19) синтезированы серии катализаторов с содержанием Cu 2.6- 4.3 масс.% и Ce 3-10 масс.%. По данным РФА, ПЭМ, РФЭС, ТПВ-H₂ и ИК-спектроскопии ДО адсорбированного СО, в полученных композитах могут присутствовать несколько типов активных центров: катионы и оксокатионы меди и церия в каналах цеолита, частицы оксидов CuO и CeO₂ на внешней поверхности, а также ионы Cu⁺, связанные с поверхностью частиц CeO₂. Соотношение этих центров зависит от содержания введенных металлов, структурного типа и силикатного модуля цеолита. Катализаторы 2.6Cu/10Ce/ZSM-5 обладают большей активностью (T₅₀ = 105 - 115°C) в селективном окислении СО и позволяют достичь более высоких конверсий СО (до 100%) по сравнению с 2.6Cu/10Ce/BEA (T₅₀ = 150°C, максимальная конверсия СО 70%).

К высокой активности в окислении СО приводит присутствие ионов Cu⁺, связанных с церием, которые могут быть обнаружены по появлению низкочастотной полосы поглощения (около 2120 см⁻¹) в ИК-спектре адсорбированного СО. Образование на поверхности катализаторов оксида CuO, легко восстанавливающегося в условиях CO-PROX, приводит к протеканию побочных реакций и снижению максимально достижимой конверсии СО. Цеолит с более низким отношением Si/Al содержит больше ионообменных позиций, что способствует стабилизации и взаимодействию катионов металлов в каналах цеолита, и предотвращает образование CuO на поверхности. Катализатор, содержащий 2.6 масс.% Cu и 10 масс.% Ce на ZSM-5 с Si/Al = 15, позволяет достичь конверсии СО >99% в диапазоне 150 - 190 °С.

Работа выполнена при поддержке программы развития МГУ. Авторы выражают благодарность Новоторцеву Р.Ю. и Максимову С.В. за проведение исследований методом РФА и ПЭМ.

Оптимизация состава электролита на основе соли LiDFOB и его влияние на электрохимические свойства высоковольтовых материалов положительных электродов для литий-ионных аккумуляторов

Шиховцева А.В.¹, Колмаков В.Г.^{1,2}, Борисевич С.С.¹, Евицки Е.Ю.¹

1. ФИЦ ПХ и МХ РАН, Черноголовка

2. МГУПП, Москва

Литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее распространенных типов аккумуляторов в современной электронике и электротехнике. Они обеспечивают высокую энергетическую плотность, длительный срок службы и надежность работы, что делает их идеальным выбором для многих приложений, включая портативные устройства, электромобили, стационарные системы хранения энергии и другие. Однако, несмотря на все преимущества, литий-ионные аккумуляторы также имеют некоторые недостатки, включая низкую степень безопасности и ограниченную емкость. Именно поэтому активно ведутся исследования в области улучшения электрохимических свойств литий-ионных аккумуляторов, в том числе и за счет использования новых материалов положительных электродов и разработок новых составов электролитов.

В данной работе было изучено влияние состава электролита на основе соли LiDFOB с концентрацией 0.5, 0.75 и 1 m и смесей растворителей этиленкарбонат/диметилкарбонат и сульфолан/диметилкарбонат на электрохимические свойства высоковольтовых материалов (5V) положительных электродов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) и LiCoPO_4 (LCP). Это исследование может привести к созданию более эффективных и безопасных аккумуляторов, что имеет большое значение для многих отраслей промышленности и повседневной жизни.

Положительные электроды изготавливались методом струйной печати с использованием поливинилиденфторида (PVDF) в качестве связующего и ацетиленовой сажи в качестве проводящей добавки в соотношении 80:10:10. Электрохимические исследования проводились в двухэлектродных ячейках типа coin2032 относительно металлического лития в качестве противоэлектрода. Методом циклической вольтамперометрии было исследовано влияние верхней границы потенциала развёртки на процессы внедрения-экстракции лития в положительный электрод в зависимости от состава электролита. Методом гальваностатического циклирования были определены значения удельной разрядной ёмкости исследуемых материалов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00846).

Разработка и исследование высокоактивных, термостабильных и устойчивых к закоксовыванию катализаторов на основе никельзамещенных алюминатов кобальта в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ

Шутилов А.А., Симонов М.Н., Марчук А.С., Валеев К.Р.
ФИЦ «Институт катализа им Г.К. Борескова», Новосибирск

Поиск путей эффективного превращения метана в ценные химические продукты является одним из главных направлений в катализе.

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на никельсодержащих катализаторах, нанесенных на различные оксидные носители, является перспективным процессом в рамках углерод-нейтральной стратегии развития химического комплекса. Однако, вследствие спекания никеля и отложения на его поверхности углерода, происходит быстрая дезактивация катализаторов. Стабилизация частиц никеля в высокодисперсном состоянии в оксидных системах в настоящее время является актуальной задачей, позволяющей значительно улучшить показатели процесса.

В данной работе исследованы закономерности формирования никельзамещенных алюминатов кобальта $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$) в зависимости от условий термообработки на воздухе и в реакционной среде. Изучены их каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ в зависимости от состава и структуры катализаторов.

Катализаторы готовили традиционным методом осаждения из растворов солей азотнокислого алюминия, кобальта и никеля раствором NaOH с последующей промывкой осадка дистиллированной водой, сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 700–750 °С в течение 4 часов. Катализаторы также были приготовлены обработкой совместного раствора солей-предшественников никельзамещенных алюминатов кобальта в сверхкритических флюидах в среде изопропанола при температуре 400 °С и давлении 120 атм..

По данным РФА при составе катализаторов $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$) формируется фаза высокодисперсного никельзамещенного алюмината кобальта с удельной поверхностью 110–130 м²/г. По данным ПЭМ после восстановления в H₂ на поверхности катализаторов формируются высокодисперсные кластеры никеля и кобальта, обуславливающие их высокую активность. Определены оптимальные составы катализаторов. Катализаторы демонстрируют высокую устойчивость к зауглероживанию и проявляют высокую активность в исследуемой реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 23-23-10054 и Новосибирской области № 0000005406995998235120802 / № p-72

