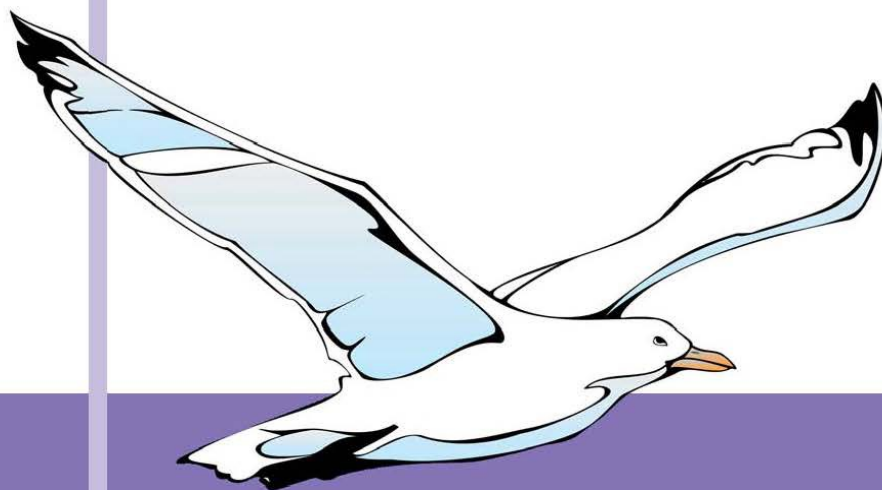


ТУАПСЕ 2014

# Современная химическая физика

XXVI Симпозиум



сборник  
тезисов

20 сентября–1 октября, 2014 года  
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

# **УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXVI СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!**

В двадцать шестой раз мы собираемся на Симпозиуме для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Как и в предыдущем году сборнику тезисов симпозиума присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

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

Спасибо всем, кто принял участие в XXVI 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*

*Российский фонд фундаментальных исследований*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова*

*Российской академии наук*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт проблем химической физики Российской  
академии наук*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*

*Московский государственный университет имени*

*М.В.Ломоносова*

*НП «Центр диагностики наноструктур и наноматериалов»*

# ОРГКОМИТЕТ

**Председатель, Директор**

проф. Шуб Б.Р

**Председатель программного комитета.**

акад Бучаченко А.Л.

## **Члены оргкомитета**

акад. Алдошин С.М.  
акад. Алфимов М.В.  
акад. Берлин А.А.  
чл.-корр. Гехман А.Е.  
проф. Гордон Е.Б.  
проф. Корчак В.Н.  
проф. Мельников М.Я.  
акад. Музафаров А.М.  
проф. Немухин А.В.  
чл.-корр. Озерин А.Н.  
акад. Пармон В.Н.  
проф. Плахутин Б.Н.  
проф. Товбин Ю.К.  
проф. Трахтенберг Л.И.  
акад. Цветков Ю.Д.  
проф. Цодиков М.В.  
проф. Шушин А.И.

## **Уч. секретарь**

Озерин С.А.

## **Уч. секретариат**

Гатин А.К.  
Кирсанкин А.А.  
Костров А.Н.  
Куркин Т.С.  
Шарова М.В.

## **Конкурсная комиссия**

Акад. Бучаченко А.Л.  
проф. Корчак В.Н.  
чл.-корр. Озерин А.Н.  
проф. Трахтенберг Л.И.  
проф. Товбин Ю.К.  
акад. Цветков Ю.Д.  
проф. Цодиков М.В.  
проф. Шуб Б.Р.  
Озерин С.А.

# ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

---

20 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

---

Заезд участников. Регистрация.

---

21 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

---

## Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 Гордон Евгений Борисович "Термическая стабильность структуры и формы нанопроволок"

11.10 Плахутин Борис Николаевич "Каноническая форма метода Хартри-Фока для систем с открытыми электронными оболочками"

## Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: акад. Бучаченко А.Л.

16.00 Цветков Юрий Дмитриевич "PELDOR в исследованиях ДНК и РНК"

16.20 Зленко Дмитрий Владимирович "Частицы дисперсной фазы в растворах хиральных гелаторов"

16.40 Стовбун Сергей Витальевич "Экспериментальное преодоление катастрофы ошибок: формирование линейных гомохиральных супрамолекул макроскопической длины в среде, исходно слабо отклонившейся от рацемической"

17.00 Семенова Ирина Владимировна "Детектирование и мониторинг возбужденных биомолекул голографическими методами"

17.15 Ткачев Ярослав Владимирович "Модуляция кинетики миозина координированными двухвалентными ионами"

17.30 Трубина Светлана Владимировна "EXAFS-исследование соединения К-Ви-цитрат (Де-Нол) в твердой форме и водных растворах различной концентрации"

19.00 Фуршет

---

22 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

---

## Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

9.00 Трахтенберг Леонид Израйлевич "Сенсорные свойства наноструктурированных пленок на основе смешанных полупроводниковых металлоксидов"

9.40 Чернозатонский Леонид Александрович "Квазидвумерные материалы на основе дихалькогенидов: структуры, физико-химические свойства и приложения"

10.10 Бричкин Сергей Борисович "Нанокластеры полупроводниковых квантовых точек - новый объект нанофотоники"

10.25 Перерыв

10.35 Гатин Андрей Константинович "Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наноструктур золота"

10.50 Буданов Борис Андреевич "Молекулярные органо-полиоксометаллатные диоды"

11.05 Павловец Георгий Яковлевич "Пути обеспечения качества нанокomпонентов энергоёмких композитов"

11.20 Смирнов Вячеслав Александрович "Электропроводность пленок оксида графита"

11.35 Титков Александр Игоревич "Разработка и исследование токопроводящих чернил для струйной печати на основе наночастиц серебра"

11.45 Эренбург Симон Борисович "Характеристики малых кластеров золота в образцах, содержащих молекулы кукурбит[n]урилов ( $n = 6, 7, 8$ ), по EXAFS спектрам"

12.00 Юхин Юрий Михайлович "Получение наночастиц серебра, меди и сплавов на их основе для электроники экстракционно-полиольным методом"

## **Вечерняя сессия**

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 Вайнер Борис Григорьевич "Тепловизионный метод в изучении динамики процессов адсорбционного взаимодействия молекул газа с твердыми телами"

16.30 Аронзон Борис Аронович "Ферромагнитные нанокomпозиты"

16.50 Озерин Сергей Александрович "Структура и электрофизические свойства тонопленочных нанокomпозитов на основе ароматических полимеров и полупроводниковых наночастиц халькогенидов, синтезированных из газовой фазы"

17.05 Перерыв

17.10 Волков Владимир Тимофеевич "Холловские сенсоры на основе гибридного углеродного материала"

17.25 Данишевский Александр Моисеевич "Диамagnetизм, индуцированный адсорбцией никеля на углероде"

17.40 Харламов Владимир Федорович "Термоэлектрическая эффективность наноструктурированных материалов"

17.55 Харитонов Василий Анатольевич "Взаимодействие аммиака с борорганическими наночастицами, нанесенными на различные подложки"

18.10 Шабатина Татьяна Игоревна "Молекулярная организация и комплексообразование в гибридных металл-мезогенных наносистемах"

18.25 Ярмоленко Ольга Викторовна "Принципы создания твердых и пластифицированных нанокompозитных полимерных электролитов"

---

## 23 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

---

### Утренняя сессия

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

1. Башкатова Елена Николаевна "Водная нанодисперсия фуллерена C<sub>60</sub> проявляет противовоспалительную активность в модели атопического дерматита на мышах"

2. Белоусов Сергей Иванович "Электрореологические жидкости на основе гидрозолей детонационных наноалмазов и суспензий монтмориллонитовых глин в полидиметилсилоксановых маслах"

3. Боровков Николай Юрьевич "Взаимодействие фталоцианин - фуллерен в контексте химии материалов"

4. Гак Владимир Юрьевич "Изучение эффектов коллективного взаимодействия в нанокластерах коллоидных квантовых точек CdSe"

5. Горшенев Владимир Николаевич "Механоакустическая активация процесса получения гидроксиапатита"

6. Гребенщиков Юрий Борисович "Зависимость магнитной проницаемости от магнитного поля ленточного аморфного магнитного материала."

7. Гришин Максим Вячеславович "Влияние подложки на адсорбционные свойства единичных наночастиц золота"

8. Гришин Максим Вячеславович "Эффект подложки при каталитическом разложении аммиака борорганическими наночастицами"

9. Гудков Максим Владимирович "Газообразные продукты термического восстановления оксида графита при умеренных температурах"

10. Жилыева Елена Ивановна "Слоистые органические проводники на основе бис(этилендитио)тетрафлуоралена с анионами [CdBr<sub>4</sub>]"

11. Завьялов Сергей Алексеевич "Влияние толщины полимерных пленок нанокомпозитов ППК+CdS на их электрические свойства и структуру поверхности"
13. Завьялов Сергей Алексеевич "Температурная зависимость проводимости пленок поли-пара-ксилилена с добавками наночастиц Fe"
14. Иванцов Михаил Иванович "Композиционные материалы на основе Fe и Co В ИК-пиролизованной полимерной матрице"
15. Ивичева Светлана Николаевна "Влияние размерного фактора на формирование фазы дититаната висмута со структурой пирохлора в порошках и упорядоченных 3D нанокомпозитах"
16. Ивичева Светлана Николаевна "Получение металлических и гетерометаллических наночастиц в опаловых матрицах при каталитическом дегидрировании изопропилового спирта в сверхкритических условиях"
17. Карелин Александр Иосафович "Нанокомпозиты на основе гидратированных оксидов олова и сурьмы: ИК спектры поглощения, строение"
18. Каюмов Руслан Рифатович "Перколяционная модель протонной проводимости каликсаренсульфокилот и фуллеренолов"
19. Кирсанкин Андрей Александрович "Адсорбция водорода на единичных наночастицах золота: эксперименты и моделирование"
20. Клецов Алексей Александрович "Управление целостностью нанокомпозитных микроструктур на основе липидов, полимеров и неорганических наночастиц в электрическом поле"
21. Клецов Алексей Александрович "Влияние электрического поля на формирование ленгмюровских монослоев жирной кислоты"
22. Колесников Денис Владимирович "Проводимость хиральных нанотрубок в приближении Дирака"
23. Колчина Анастасия Сергеевна "Взаимодействие тонкопленочных структур сплава палладия В1 с водородом"
24. Колчина Анастасия Сергеевна "Исследование пористых структур как подложек для сверхтонких палладиевых мембран"
25. Крутойаров Алексей Андреевич "Импедансное исследование сополимера метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты с различными пропорциями добавления углеродных нанотрубок"
26. Лобова Наталья Анатольевна "Исследование спектральных свойств сольватохромных красителей в комплексах с циклодекстринами и в гелях"
27. Маркова Екатерина Борисовна "Влияние пропана на физико-химические свойства оксида алюминия."
28. Монахова Татьяна Вадимовна "Ингибиторные свойства графита в полипропилен-графитовых нанокомпозитах"
29. Невзорова Юлия Владимировна "Влияние внешних полей на распространение предельно коротких оптических импульсов в брэгговской среде с углеродными нанотрубками"
30. Некрасов Виктор Михайлович "Новые подходы к синтезу сажи с высоким содержанием высших фуллеренов"



31. Некрасов Виктор Михайлович "Гольмиевый эндодральный металлофуллерид  $K(18\text{-crown-6})[Ho@C82]$ "
32. Никулина Ольга Сергеевна "Генезис фазового состава Mn-Ga и Mn-Fe оксидных систем при температурном воздействии"
33. Охлопкова Людмила Борисовна "Влияние состава  $Pd_xZn_{100-x}$  наночастиц на активность и селективность в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола"
34. Панкина Галина Викторовна "Оксиды железа и кобальта, диспергированные на активированных углях: размерный эффект."
35. Прокофьев Сергей Ильич "Влияние тепловых колебаний и анизотропии энергии дислокации в алюминии на тепловое движение связанных с ними нановключений жидкого свинца"
36. Пургина Дарья Дмитриевна "Получение водных дисперсий фуллерена  $C_{60}$  и анализ их структуры"
37. Пчёлкин Василий Петрович "Количественная оценка поведения координационных комплексов молекул ненасыщенных липидов с нанокластерами ионов серебра в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии"
38. Румянцев Борис Михайлович "Влияние магнитных наночастиц на фотоэлектрические и фотовольтаические характеристики полимерных композитов"
39. Садков Анатолий Петрович "Бимодальная функция распределения по размерам наночастиц Au, стабилизированных биофлавоноидами."
40. Сарвадий Сергей Юрьевич "Адсорбция молекулярного аммиака на нанокластерах платины и титана "
41. Свалова Анна Ивановна "Статистическое моделирование наночастиц некоторых металлов в области перехода от структуры с пятиосевой симметрией к кристаллической структуре"
42. Софич Дмитрий Олегович "Термохимическое преобразование тонких пленок фторида лития"
43. Судоргин Сергей Александрович "Транспортные характеристики полупроводниковых УНТ с адсорбированными атомами водорода"
44. Сыченко Диана Викторовна "Образование углеродных структур при термоллизе твердых отходов пластмасс"
45. Чашихин Олег Валентинович "Синтез квантовых точек CdS при помощи микроволнового нагрева."
46. Эренбург Симон Борисович "EXAFS- исследование комплекса  $Bi(III)$  с 3-меркаптопропионовой кислотой ( $H_2MPA$ ) в растворе  $HClO_4$  и твердого комплекса  $Bi$ , содержащего ( $MPA$ )"
47. Юрьев Михаил Юрьевич "Влияние ионизации на упругие свойства однослойных углеродных нанотрубок: квантовохимическое исследование"
48. Бельтюкова Дина Михайловна "Исследование безызлучательных переходов при лазерной генерации синглетного кислорода в воде."
49. Жданова Елена Сергеевна "Теоретическое исследование структурных особенностей противомалерийных соединений"

50. Жигачева Ирина Валентиновна "Использование метода атомно-силовой микроскопии для исследования функционального состояния митохондрий"
51. Жигачева Ирина Валентиновна "Применение метода АСМ для изучения механизмов действия ферментов на модельных системах, содержащих краун-эфиры, и структурных элементов клетки"
52. Колганова Марина Николаевна "Исследование взаимодействия тиа- и оксакарбоцианиновых красителей с полимерами в растворах и в системах, содержащих магнитные наночастицы"
53. Куртикян Тигран Степанович "Взаимодействие молекулярного кислорода с нитрозильными комплексами мезо-моно-пиридил-три-арил-порфиринов кобальта(II)"
54. Летута Ульяна Григорьевна "Магнитные эффекты в бактериальных клетках E.coli"
55. Лысова Светлана Сергеевна "Определение констант ионизации амфолитов методом безбуферной спектрофотометрии"
56. Пищур Денис Петрович "Влияние растительных препаратов на свойства воды в нанопорах коллагена по данным ЯМР и калориметрии"
57. Проскуряков Иван Игоревич "Генерация триплетных состояний каротиноидов по механизму синглет-триплетного деления возбуждения"
58. Рыжкина Ирина Сергеевна "Влияние рентгеновского излучения в диапазоне доз, используемых при медицинских исследованиях, на самоорганизацию и свойства водных растворов ДНК"
59. Сажина Наталья Николаевна "Сравнение двух хемилюминесцентных моделей для клинического определения антиокислительной активности плазмы крови человека"
60. Сергеева Светлана Юрьевна "Поиск простых модельных систем для оценки влияния рентгеновского излучения на биологические объекты"
61. Старикова Татьяна Александровна "Определение констант ионизации никотиновой кислоты методом безбуферной спектрофотометрии"
62. Андреев Сергей Михайлович "Векторные конструкции на основе катионных пептидов для внутриклеточной доставки ДНК и РНК"
63. Буданов Борис Андреевич "Антивирусные и иммуномоделирующие свойства полиоксометаллатов Кеггина"
64. Зицерман Владимир Юрьевич "Систематизация данных по наноматериалам: онтологический подход"
65. Клецов Алексей Александрович "Расчеты поперечной проводимости нуклеотидных оснований ДНК подтверждают возможность их идентификации путем измерения тока через нуклеотиды при протягивании ДНК через нанопору"
66. Коноваленко Дмитрий Петрович "Физико-химические характеристики крови при развитии гемолитической анемии и введении наночастиц железа"
67. Костров Андрей Николаевич "Применение методов оптического манипулирования и фемтосекундной лазерной нанохирургии в доимплантационном развитии млекопитающих"

68. Максименко Ольга Олеговна "Изучение возможности радиационной стерилизации наносомальной формы доксорубицина на основе полилактида RESOMER 502H"

69. Елистратова Юлия Геннадьевна "Зондирование антибиотиков в водных растворах с помощью супрамолекулярных ансамблей триблоксополимеров с гексаядерным кластером молибдена"

70. Багаева М.И. "Зона дермо-эпидермального контакта кожи человека в разные возрастные периоды"

71. Сафронов Д.Ю. Молекулярные основы биологической активности и фармакологических свойств противовирусного препарата «Панавир»

### **Вечерняя сессия**

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Гордон Е.Б.

16.00 Кожевин Владимир Михайлович "Измерение зарядового состояния аморфных металлических наноструктур на проводящем носителе."

16.20 Вальнюкова Анастасия Сергеевна "Получение и изучение кристаллической структуры наноструктурированных порошков системы никель-кадмий"

16.35 Волкова Нина Николаевна "Связь размера, формы и массовой доли частиц серебра с активационными параметрами катализа термодеструкции поликарбонатных металлокомпозигов"

16.50 Исупов Виталий Петрович "Механохимический синтез высокодисперсного наноструктурированного гамма-моноалюмината лития для электрохимической энергетики"

17.05 Перерыв

17.10 Лебедева Ольга Сергеевна "Пьезопроводимость хиральных углеродных нанотрубок"

17.25 Маковийчук Мирослав Иванович "Перспективы импульсной фликкер-шумовой спектроскопии"

17.40 Чайкина Юлия Александровна "Флуктуационный механизм наноконденсации в сверхкритическом CO<sub>2</sub>"

17.55 Борщ Надежда Алексеевна "Компьютерное моделирование элементов для конструирования одномерных наноструктур на основе кремния"

---

24 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

---

### **Утренняя сессия**

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

9.00 Цодиков Марк Вениаминович "Катализ перспективный в производстве биотоплив"

9.40 Арутюнян Аркадий Беньяминович "Низкотемпературные химические транспортные реакции"

9.55 Гаврилов Константин Николаевич "Фосфорсодержащие лиганды на основе органокомплексов как высокоэффективные хиральные индукторы для металлокомплексного катализа"

10.10 Зенковец Галина Алексеевна "Влияние состояния и распределения ионов меди в Cu/ZSM-5 на каталитические свойства в реакции селективного восстановления NO пропаном."

10.25 Перерыв

10.40 Исмаилов Этибар Гумбат "Исследование конверсии адсорбированного на Fe-Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этанола сочетанием методов ТГ/ДСК и ГХ/МС"

10.55 Кошевой Евгений Игоревич "Исследование процессов формирования активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов"

11.10 Чистяков Андрей Валерьевич "Pt-содержащие катализаторы в процессах переработки продуктов биомассы"

### **Вечерняя сессия**

Гомогенный и гетерогенный катализ, химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

15.30 Флид Виталий Рафаилович "Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях формирования и разрыва C-C-связи"

15.45 Кулаковская Светлана Ивановна "Электрохимическое и ЭПР исследование механизма окисления феназин-ди-N-оксида в присутствии изопропанола на электродах из стеклоуглерода и одностенных углеродных нанотрубок"

16.00 Охлопкова Людмила Борисовна "Разработка наноструктурированных каталитических покрытий на внутренней поверхности капиллярного микрореактора для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов"

16.15 Сальников Олег Георгиевич "Новые подходы к генерированию и применению индуцированной параводородом поляризации ядер при использовании гетерогенных каталитических систем"

16.30 Столяров Игорь Павлович "Новые перфторкарбоксилатные комплексы платины(4+) - катализаторы окислительной этерификации алканов"

16.45 Федотов Алексей Станиславович "Получение синтез-газа газа и водорода методом углекислотного и парового риформинга метана и

продуктов ферментации на пористых керамических Ni-Co-содержащих мембранах"

17.00 Перерыв

17.10 Юнусов Мирахмад Пулатович "Новые каталитические системы для процессов гидроочистки и деароматизации нефтяных фракции"

17.25 Бедило Александр Федорович "Характеризация электрооакцепторных центров поверхности в ходе каталитических и топохимических реакций"

17.40 Гаврилов Владимир Юрьевич "Адсорбционное взаимодействие H<sub>2</sub> с алюмофосфатными цеолитами AIPO"

17.55 Калинин Александр Васильевич "Исследование взаимодействия NO<sub>2</sub> с модельными образцами Au/C методом РФЭС."

18.10 Смирнов Михаил Юрьевич "Особенности формирования смешанных адсорбционных слоев на поверхности металлов с участием простых молекул"

18.25 Харламов Владимир Федорович "Поляризация мелкодисперсных диэлектриков при хемосорбции водорода"

---

## 25 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

---

### Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (квантовая химия, высокомолекулярные соединения)

1. Белашов Андрей Владимирович "Развитие методов цифровой голографии для детектирования синглетного кислорода"

2. Беляев Сергей Николаевич "Свойства и структура кластеров Mg<sub>2</sub>-Mg<sub>32</sub> и их взаимодействие с EtBr в вакууме"

3. Боженко Константин Викторович "Синтез, структура и свойства новых представителей семейства каликс[4]аренсодержащих [MnII<sub>2</sub> MnIII<sub>2</sub>] кластеров"

4. Варфоломеева Вера Васильевна "Слабые водородные связи в адсорбции нежестких молекул ароматических спиртов и аминов"

5. Витковская Надежда Моисеевна "Электронная структура и таутомерия производных цитозина по данным квантовохимических пропагаторных расчетов и фотоэлектронной спектроскопии"

6. Водолазкина Дарья Александровна "DFT моделирование реакции окисления диметилсульфида пероксосоединениями"

7. Гатауллин Артур Расыхович "Квантовохимическое изучение влияния молекулярной динамики на структуру и константы ядерного магнитного экранирования гетероциклических молекул"

8. Ковальчукова Ольга Владимировна "Квантово-химическое моделирование молекулярного и электронного строения N-замещенных N-нитрозогидроксиламинов и их металлокомплексов"

9. Кудашов Александр Дмитриевич "PbF: к поиску вариаций фундаментальных постоянных"
10. Ларионова Елена Юрьевна "Квантовохимическое исследование механизма начальной стадии стереоселективной сборки 2,3,4 - триметил - 7 - метилен - 1,5 - ди(тиофен - 2 - ил) - 6,8 - диоксабицикло[3.2.1] октана"
11. Ларионова Елена Юрьевна "Квантовохимическое исследование присоединения воды и сероводорода к ацетилену в суперосновной среде KOH/DMSO"
12. Орлов Юрий Дмитриевич "Электронное строение полинитрометанов"
13. Охупкин Андрей Игоревич " Механизм гидросилилирования бензальдегида диметилсиланом на силиламидном комплексе (ArN=)2[tBu(Me2HSi-)N]MoH"
14. Охупкин Андрей Игоревич "Квантово-химическое исследование адсорбции кислорода на чистых и легированных кластерах золота"
15. Петров Александр Николаевич "Исследование эффекта Зеемана в молекуле ThO для поиска электрического дипольного момента электрона"
16. Пичугина Дарья Александровна "Влияния структурной организации кластеров золота на адсорбцию этилена, ацетилена, водорода, кислорода и монооксида углерода"
17. Ростовщикова Татьяна Николаевна "Квантово-химическое описание комплексов M-L (M = Ni, Pt, Pd, L = H2, C2H2, C2H4, CO, O2)"
18. Скрипников Леонид Владимирович "Теоретическое исследование молекулы ThO для поиска электрического дипольного момента электрона"
19. Туровцев Владимир Владимирович "Термодинамических свойств газообразных лактонов в интервале 298-1500 K"
20. Утенышев Андрей Николаевич "Характерные особенности строения семичленного цикла в  $\beta$  – трополонах"
21. Чельцов Владислав Федорович "Излучение суперпозиционного состояния резонансного фотона двухуровневым атомом в одномерном сверхдобротном нанорезонаторе"
22. Шестаков Александр Федорович "Применение методов теории функционала плотности для изучения строения и люминесцентных свойств N,O-хелатированных гомолептических комплексов редкоземельных металлов."
23. Афоничева Ольга Владимировна "Модификация поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена сверхкритическим CO2"
24. Белоусов Сергей Иванович "Электроформование нетканых материалов из расплава полиамида-6 с добавками стеаратов магния, кальция и цинка"
25. Бревнов Петр Николаевич "Влияние нанопластинок графита на процессы пиролиза, термоокислительной деструкции и горения полиэтилена"
26. Бузин Александр Игоревич "Исследование кинетики полимеризации п-ксилилена в процессе криохимического синтеза"
27. Бузин Михаил Игоревич "Некоторые аспекты термической деструкции полиметилиденфталата"
28. Бусыгина Елена Андреевна "Электрет на основе полимерного композита"

29. Гаврилов Юрий Алексеевич "Синтез, структура и свойства органоминеральных сорбентов."
30. Гордон Диляра Ахметовна "Процессы, протекающие при низкотемпературном действии молекулярного брома на акриламид"
31. Гулмуродов Каримзон Саидович "Гидротриоксид циклогексанола как инициатор радикальной полимеризации"
32. Долгова Алла Анатольевна "Особенности формирования и коллапса нанопористой структуры крейзов при деформировании волокон стеклообразного ПЭТФ в физически активных жидких средах"
33. Заболотнов Александр Сергеевич "Синтез нанокompозитов на основе СВМПЭ и монтмориллонита с применением катализаторов циглеровского типа"
34. Калинина Ирина Георгиевна "Отличительные свойства гидропероксидов этилена в его сополимерах с различными реакционноспособными группами"
35. Кочервинский Валентин Валентинович "Влияние на электрофизические свойства фторсодержащих полимеров физико-химических изменений в их поверхности при напылении на них различных металлов"
36. Куприянов Михаил Юрьевич "Взаимосвязь механизмов фото- и газочувствительности композитных нанопленок на основе сложных оксидов олова и титана"
37. Лукша Рима Сергеевна "Водопоглощающие свойства сополимера диаллидиметиламмоний хлорида и акриламида"
38. Махаев Виктор Дмитриевич "Твердофазный механохимический синтез комплексов циркония, ванадия и хрома с O,O-лигандами и исследование их каталитических свойств в реакциях полимеризации и сополимеризации этилена"
39. Мещанкина Марина Юрьевна "Сравнительный анализ самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов и хиральных дипептидов с объемными заместителями в твердом состоянии и в растворе"
40. Митряева Наталья Сергеевна "Моделирование механических свойств цис-изопренового каучука и композиций на его основе"
41. Мокрушин Анатолий Дмитриевич "Корреляция между электропроводностью и содержанием кислотных остатков в порошках полианилина"
42. Монахова Кристина Зурабовна "Придание пластичности хрупким гетерогенным полимерным системам путем двухосной ориентации в металлической матрице."
43. Мороз Николай Клавдиевич "Обмен "гость-хозяин" в металлоорганическом полимере  $[Zn_2(bdc)(S\ lac)(dmf)]\ dmf$ "
44. Нежный Пётр Александрович "Влияние дисперсного состава алюминия на теплопроводящие и диэлектрические свойства металл-полимерных композиционных материалов"
45. Польщиков Сергей Владимирович "Влияние углеродных нанонаполнителей на комплекс свойств синдиотактического полипропилена"

46. Похарукова Юлия Евгеньевна "Синтез лактида в присутствии п-толуолсульфокислоты"
47. Родин Виктор Михайлович "Стохастическое представление модели Колемана-Фокса при описании последовательностей стереохимических конфигураций"
48. Родин Виктор Михайлович "Значение кинетического моделирования реакционной способности концевых радикальных фрагментов растущих макроцепей сополимеров при исследовании их микроструктуры"
49. Харламов Андрей Андреевич "Сравнительный анализ структуры и фазового поведения карбоксилановых дендримеров с фрагментами  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена"
50. Щербина Максим Анатольевич "Структура и фазовое поведение смесей самоорганизующихся секторообразных дендронов и виологена"
51. Ярмоленко Ольга Викторовна "Зависимость проводящих свойств полимерного электролита ДАК-ПЭГ -  $\text{LiBF}_4$  - ионная жидкость ( $\text{BMIBF}_4$  и  $\text{EMIBF}_4$ ) от состава"
52. Голубев Евгений Константинович "Структура и свойства ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом твердофазного непрерывного формования"
53. Озеров Георгий Константинович "Определение констант скоростей реакций с участием ридберговских состояний атомов и молекул. диффузионный подход"
54. Чапурина Анастасия Владимировна "Особенности сополимеризации пропилена с метилвинилкетонем в массе пропилена"

### **Вечерняя сессия**

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

15.30 Волохов Вадим Маркович "GRID технологии и вычислительная химия"

16.00 Загуляев Сергей Николаевич "Волновая функция антиферромагнитного состояния"

16.20 Голубева Елена Николаевна "Квантово-химический расчет спектральных параметров комплексов меди как метод определения их состава и строения"

16.35 Игнатов Станислав Константинович "Диссоциативная адсорбция водорода на кластере  $\text{Pt}_{25}$  в вакууме и его реакции с адсорбированными непредельными альдегидами"

16.50 Шестаков Александр Федорович "Обобщённое соотношение Поляни-Семёнова."

17.05 Титов Анатолий Владимирович "Метод релятивистского псевдопотенциала для расчета молекул, кластеров и твердых тел с тяжелыми атомами: почему он работает?"



17.20 Перерыв

17.30 Овчинников Михаил Юрьевич "Распад тетраоксанов: квантово-химическое исследование механизма реакции"

17.45 Поляков Игорь Вадимович "Моделирование компонентов солнечных элементов, сенсibilизированных красителем, с помощью современных методов квантовой химии"

18.00 Круглов Степан Александрович "Моделирование эндодральных комплексов актиний-фуллерен при помощи релятивистской теории функционала плотности"

18.15 Яржемский Виктор Георгиевич "Структура и электронное строение наночастиц золота"

18.30 Голубев Владимир Константинович "Механизмы и энергетика разложения N-бис-полифункционально замещенных N-нитраминов"

18.45 Борщ Надежда Алексеевна "Электронная структура и проводимость в Pt-замещенных клатратных силицидах"

---

## 26 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

---

### Утренняя сессия

Кинетика и динамика химических реакций, элементарные процессы

Ведущий: проф. Флид В.Р.

9.00 Товбин Юрий Константинович "Локально неравновесные молекулярные процессы переноса в разных агрегатных состояниях"

9.40 Киселёв Владимир Дмитриевич "Влияние давления и температуры на изменение плотности и пермиттивности молекулярных жидкостей"

10.10 Лукова Галина Викторовна "Тонкие взаимодействия регулируют триплетный перенос энергии"

10.30 Перерыв

10.35 Никитин Алексей Витальевич "Газофазный окислительный крекинг легких алканов как основа альтернативного GTL-процесса"

10.50 Плисс Евгений Моисеевич "Кинетическое исследование и моделирование окисления метиллинолеата в мицеллах"

11.05 Рогозина Марина Викторовна "Кинетика сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона из второго возбужденного состояния"

11.20 Юданов Владислав Васильевич "Сверхбыстрая динамика разделения заряда в супрамолекулярных донорно-акцепторных системах"

11.35 Асфандиаров Наиль Лутфурахманович "Оценка величины сродства к электрону из данных о средних временах жизни отрицательных ионов"

11.50 Лаврик Николай Львович "Определение констант связывания гуминовых кислот с ионами металлов методом абсорбции"

### **Вечерняя сессия**

Высокомолекулярные соединения

Ведущий: к.ф.-м.н. Озерин С.А.

15.30 Щербина Максим Анатольевич "Высокоупорядоченные пленки Лэнгмюра-Блоджетт на основе а,а'-диалкилкватротиофена и его силоксановых димеров: новые перспективные материалы для органической электроники"

15.50 Григорьев Тимофей Евгеньевич "Полимерные носители клеточных культур"

16.05 Кулебякина Алевтина Игоревна "Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров на основе кристаллизующегося поли-L-лактида и полиэтиленоксида"

16.20 Мещанкина Марина Юрьевна "Биоразлагаемые смеси, полученные *in situ* сополимеризацией полилактида и полиамида-6"

16.35 Иванов Павел Леонидович "Синтез, свойства, а также способы оценки эффективности и безопасности инъекционных препаратов для лечения остеоартритов."

16.50 Старчак Елена Евгеньевна "Надмолекулярная структура и механические свойства реакторных смесей на основе СВМПЭ и сополимеров этилен/гексен-1."

17.05 Перерыв

17.15 Озерин Александр Сергеевич "Закономерности образования частиц галогенидов серебра на основе комплексов полиэлектролит - ион серебра в водных растворах."

17.30 Куркин Тихон Сергеевич "Эффективное повышение взаимной комплементарности полимерных волокон и термореактивных связующих как результат их одновременной модификации заряженными высокодисперсными частицами алмазной шихты"

17.45 Тикунова Екатерина Петровна "Закономерности образования сшитой структуры в нанокompозитных связующих на основе термореактивных эпоксидных смол и nanoалмазной шихты"

18.00 Кечекьян Александр Степанович "Образование кавитационной шейки при вытяжке полимеров"

18.15 Барабанов Артем Александрович "Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: исследование кинетики по данным о числе и реакционной способности активных центров"

18.30 Михайлик Елена Сергеевна "Особенности релаксационного поведения ориентированных полимеров, полученных методом деформирования в металлической матрице"

18.45 Наумкин Александр Васильевич "Исследование свойств композиции СВМПЭ +  $\alpha$ -токоферол"

---

## 27 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

---

### Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (гомогенный и гетерогенный катализ, кинетика и динамика химических реакций, химическая физика поверхности)

1. Антонов Дмитрий Олегович "Гибридный мембранно-каталитический реактор для совместного получения синтез-газа и ультрачистого водорода в процессах углекислотного риформинга метана и этанола"

2. Бегларян Айк Александрович "Получение биологически активных систем с помощью низкотемпературного химического переноса веществ"

3. Бедило Александр Федорович "Роль кислородных радикалов в реакции окислительного дегидрирования пропана на поверхности VOx/TiO<sub>2</sub> катализаторов"

4. Берестнева Юлия Васильевна "Комплексообразование гидропероксидов с бромидами тетраалкиламмония"

5. Гаврилов Владислав Константинович "Катализируемое палладием конструирование четвертичного асимметрического атома углерода"

6. Губанов Михаил Александрович "Золотосодержащие катализаторы в процессах конверсии этанола"

7. Жарова Полина Александровна "Реакция кросс-конденсации биооксигенатов в присутствии гетерогенных катализаторов"

8. Жеглов Сергей Викторович "Палладиевые каталитические системы в процессах получения предшественников биоактивных препаратов"

9. Загайнов Игорь Валерьевич "Новые катализаторы на основе диоксида церия для применения в реакциях с участием кислорода"

10. Каюмов Руслан Рифатович "Протонная проводимость допированных мембран Nafion®, при отрицательных температурах"

11. Кенжин Роман Мугарамович "Исследование электроакцепторных центров в ходе каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана на нанокристаллическом MgO"

12. Кенжин Роман Мугарамович "Изучение активных центров (Pd-Rh)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов методами ЭПР-спектроскопии и фотолюминесценции"

13. Константинов Григорий Игоревич "Изучение активности, селективности и эволюции катализатора парового реформинга метана, устойчивого к H<sub>2</sub>S"

14. Коэмец Егор Геннадьевич "In situ исследование методом порошковой рентгеновской дифракции влияния ионов  $Al^{3+}$  на восстановление оксида кобальта"
15. Мамонтов Григорий Владимирович "Влияние природы носителя на состояние нанесённого хрома и активность в реакции дегидрирования парафиновых углеводородов"
16. Мусич Павел Григорьевич "Превращение синтез-газа в диметиловый эфир на смешанных катализаторах"
17. Новиков Иван Михайлович "Первый лиганд фосфитной природы на основе ((4R,5S)-5-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-ил)дифенилметанола"
18. Османова Севиндж Насиб "Парамагнитные комплексы в каталитических системах метатезиса олефинов на основе моно-, би- и гексаядерных соединений рения по данным спектроскопии ЭПР"
19. Петрова Лариса Александровна "Механохимический синтез тетракис(пентафторфенил)боратов трифенилметилия и трифенилциклопропенилия и тестирование их каталитических свойств в реакциях полимеризации этилена"
20. Ростовщикова Татьяна Николаевна "Влияние структурной организации металлов на активность синергетических катализаторов окисления и гидрирования"
21. Ростовщикова Татьяна Николаевна "Активность кластеров Au и Ni, сформированных методами лазерной электродисперсии, ионного обмена и пропитки, в окислении CO"
22. Сименцова Ирина Ивановна "Влияние среды на формирование оксидной структуры Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша"
24. Смирнов Михаил Юрьевич "Состояние окисления частиц нанесенной Pt при взаимодействии модельных NSR катализаторов с  $NO_2$ "
25. Смирнов Михаил Юрьевич "Влияние состава реакционной среды и природы носителя на термическую стабильность наночастиц золота на поверхности оксидов"
26. Флид Виталий Рафаилович "Физико-химические основы каталитических процессов с участием норборнадиена"
27. Черепанова Светлана Витальевна "Новые высокоактивные в видимом диапазоне фотокатализаторы на основе  $Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$  для выделения водорода из водных растворов этанола"
28. Чудакова Мария Владимировна "Формирование Fe- и Co-содержащих каталитических суспензий для синтеза Фишера-Тропша in situ в реакционной среде"
29. Чучелкин Илья Валерьевич "Новые P,N-бидентатные лиганды на основе NOBIN как стереоселекторы в Pd-катализируемых асимметрических превращениях"
30. Штейнман Альберт Александрович "Подход к химическому моделированию метанмонооксигеназы"

31. Штерцер Наталья Владимировна "Исследование фазовых превращений в процессе приготовления делафоссита  $\text{CuAlO}_2$ "
32. Шувараква Екатерина Игоревна "Характеризация электроноакцепторных центров на поверхности сульфатированного оксида алюминия методом ЭПР"
33. Бегларян Аик Александрович "Влияние структурных особенностей  $\text{SiO}_2$  на гидротермальный синтез силикатов кальция"
34. Белых Софья Игоревна "Изучение закономерностей нитрования имидазола"
35. Дохликова Надежда Владимировна "Моделирование взаимодействия водорода с нанокластерами золота"
36. Захаров Виктор Владимирович "Изотермическая кинетика обратимых фазовых превращений  $\alpha - \beta$  и  $\beta - \alpha$  в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене"
37. Казак Владислав Олегович "Влияние природы носителя на процесс активации железо-нанесенных катализаторов"
38. Корнилов Дмитрий Анатольевич "Новый метод определения объема активации и объема реакции"
39. Корнилов Дмитрий Анатольевич "4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дион в еновых реакциях с циклогексеном, гексеном-1 и 2,3-диметил-2-бутеном"
40. Лукша Рима Сергеевна "Кинетика распада персульфата аммония"
41. Ляпунова Мария Вячеславовна "Нитрование имидазола и его производных"
42. Плисс Роман Евгеньевич "Роль гидропероксидных радикалов в процессе ингибированного окисления непредельных соединений"
43. Плисс Евгений Моисеевич "Роль алкоксиаминов и гидроксиламинов в процессе ингибированного нитроксильными радикалами окисления стирола"
44. Потапова Любовь Николаевна "Влияние давления на скорость реакции Дильса-Альдера диэтилазодикарбоксилата с 9,10-диметилантраценом."
45. Леднев Сергей Николаевич "Экспериментальное исследование и моделирование суперпозиции полярных эффектов при окислении непредельных соединений"
46. Теплов Олег Алексеевич "Экспериментальное и модельное исследование кинетики сушки и восстановления гидрооксидов железа"
47. Товбин Юрий Константинович "Влияние колебаний на термодинамические параметры равновесия кристалл - пар и жидкость - пар в леннард-джонсовской системе"
48. Товбин Юрий Константинович "Расчет колебательных движений адсорбата в аморфном состоянии жидкости в ходе диффузионной релаксации системы при пониженных температурах"
49. Ульянов Алексей Владимирович "Разложение физиологически активных высокотоксичных компонентов жидких ракетных топлив на поверхности кремнезема"
50. Фатхутдинов Альберт Равилевич "Анализ влияния природы растворителя на скорость реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами на основе принципа линейности свободных энергий"

51. Фатхутдинов Альберт Равилевич "Эффект анхимерного содействия в реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами"
52. Акименко Сергей Сергеевич "Компьютерное моделирование адсорбционного монослоя цис-кربоксифенил замещенного порфирина на поверхности Au(111)"
53. Болотов Василий Александрович "Влияние СВЧ излучения на процесс твердофазной активации гиббсита и свойства получаемых продуктов"
54. Грасс Владислав Эвальдович "Модифицирование порошков карбида титана путём силицирования в газовой атмосфере SiO"
55. Магаев Олег Валерьевич "Модификация углеродных сорбентов путем ступенчатого мягкого окисления"
56. Мокрушин Анатолий Дмитриевич "Позитронная микродефектоскопия процесса спекания керамики из нитрида бора"
57. Простнев Александр Сергеевич "Диффузия примесей в поверхностном слое твердого тела с гексагональной структурой"
58. Ракитин Владимир Валерьевич "Исследование влияния условий отжига на свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S, полученных методом PVD"
59. Ростовщикова Татьяна Николаевна "Исследование поверхности синергетического Au-Cu катализатора методом инфракрасной спектроскопии адсорбированного CO"
60. Ростовщикова Татьяна Николаевна "Особенности электронного строения и морфологии синергетических катализаторов на основе Au-Ce, Au-Cu, Pd-Ce, Pd-Cu и Au-Ni"
61. Свиридова Лиана Николаевна "Адсорбция кукурбит[5]урилы на межфазной границе электрод/электролит"
62. Тухконен Любовь Матвеевна "Влияние химической обработки на фазовый состав поверхности и электрофизические характеристики барьеров Шоттки на высокоомном кремнии"
63. Чоба Мария Алексеевна "Особенности кинетических эффектов поверхностной сегрегации атомов кадмия на границе механически обновляемого электрода из сплава Ag-Cd с раствором поверхностно неактивного электролита"
64. Шуваракова Екатерина Игоревна "Роль электроноакцепторных центров в процессах деструктивной сорбции CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на нанокристаллических MgO и VO<sub>x</sub>/MgO"
65. Калинин Александр Петрович "О влиянии крутизны отталкивательного потенциала взаимодействия атомных частиц на ход упругого дифференциального сечения рассеяния на малые углы"
66. Калинин Александр Петрович "Особенности микроскопического подхода к изучению свойств вещества"
67. Калинин Александр Петрович "Функциональное описание межатомных короткодействующих потенциалов, определяемых по данным рассеяния молекулярных пучков"
68. Калинин Александр Петрович "Возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования"

## **Вечерняя сессия**

Фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Кожушнер М.А.

15.30 Васютинский Олег Святославович "Обнаружение и исследование спин-поляризованных атомов водорода, образующихся в фотохимических реакциях"

16.00 Лукова Галина Викторовна "Необычные свойства возбужденных состояний ПЗЛМ"

16.30 Будыка Михаил Федорович "Процессы переноса энергии в бихромофорных стирилхинолиновых диадах"

16.45 Иванов Анатолий Иванович "Влияние магнитного поля на квантовые выходы флуоресценции эксиплексов и флуорофоров"

17.00 Лобанов Антон Валерьевич "Надмолекулярная фотохимия тетрапирролов"

17.15 Перерыв

17.20 Лобова Наталья Анатольевна "Краунсодержащие стироловые красители с аммониаalkильными заместителями: димеризация и стереоспецифическое [2+2]-фотоциклоприсоединение"

17.35 Поздняков Иван Павлович "Фотохимия комплексов Fe(III) с производными салициловой кислоты"

17.50 Барская Ирина Юрьевна "Светоиндуцированные магнитные аномалии в молекулярных магнетиках на основе меди и нитроксильных радикалов"

18.05 Барский Данила Андреевич "Развитие приложений ЯМР и МРТ на основе индуцированной пароводородом поляризации ядер"

18.20 Машковцев Рудольф Иванович "E" центры в  $\alpha$ -кварце"

18.35 Дьяков Юрий Алексеевич "Фотодиссоциация индол-карбоксальдегидов под действием УФ-излучения: экспериментальное и теоретическое исследование"

---

## **28 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ**

---

### **Утренняя сессия**

Горение и взрыв

Ведущий: к.т.н. Хомик С.В.

9.00 Медведев Сергей Павлович "Визуализация и интерпретация низкотемпературного самовоспламенения водородсодержащих смесей при высоком давлении"

9.30 Смыгалина Анна Евгеньевна "Воспламенение водородо-воздушной смеси вблизи нижнего концентрационного предела"

09.45 Тереза Анатолий Михайлович "Исследование реакций инициирования  $H_2/O_2$  в ударных волнах"

10.00 Зиборов Вадим Серафимович "Экспериментальное исследование распространения ударной волны в гелии, разбавленном Хе"

10.15 Мееров Дмитрий Борисович "Исследование процесса агломерации бора при горении в энергетических конденсированных системах"

10.30 Перерыв

10.40 Кислов Владимир Михайлович "Экспериментальное изучение неустойчивости фронта сверхадиабатического горения"

10.55 Мохин Григорий Николаевич "О механизме воспламенения и потухания очагов при горении гомогенных порохов"

11.10 Горшков Владимир Алексеевич "Влияние геометрических параметров исходных образцов на процесс "жидкофазного" горения смесей термитного типа в условиях давления газовой среды."

11.25 Кочетков Роман Александрович "Исследование влияния влажности на закономерности горения и фазовый состав порошковых и гранулированных смесей  $TI+0.5C$ "

### **Вечерняя сессия**

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

16.00 Хомик Сергей Викторович "Последствия взаимодействия ударных волн с неплоскими поверхностями в водородсодержащих смесях"

16.15 Максимова Ольга Геннадьевна "Передача нестационарной ударно-волновой нагрузки через насыпной материал"

16.30 Якушев Владислав Владиславович "Использование метода высокотемпературного ударного сжатия для получения фазы высокого давления нитрида кремния"

16.45 Жуков Андрей Николаевич "Превращение моноклинного диоксида циркония в метастабильную тетрагональную модификацию при ударно-волновом воздействии"

17.00 Перерыв

17.15 Голубев Владимир Константинович "Физико-химические и детонационные свойства и взрывное действие нескольких новых мощных взрывчатых нитратов"



17.30 Смирнов Константин Львович "Получение гетеромодульных керамических композитов на основе сиалонов в процессе фильтрационного горения"

17.45 Ковалев Иван Дмитриевич "Особенности формирования кристаллической структуры алюминида никеля в условиях СВС"

18.00 Милосердов Павел Александрович "Исследование процесса горения и закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики  $Al_2O_3-Cr_2O_3 \times ZrO_2$ "

---

## 29 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

---

### Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 4 (элементарные процессы, фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия, горение и взрыв)

1. Лаврик Николай Львович "Влияние перекристаллизации воды на её диэлектрическую проницаемость, вязкость и состояние Н-связей"

2. Летута Александр Сергеевич "Химический "anti-Zeno" эффект-новый механизм спинового катализа в радикальных триадах (R1,R2,R3)"

3. Пичугина Екатерина Сергеевна "Проявление геометрической фазы Берри в двухспиновых системах"

4. Потапова Любовь Николаевна "Влияние растворителя на парциальный мольный объем и энтальпию растворения ферроцена."

Аксенова Юлия Викторовна "Фотоника ряда комплексов дипирролилметенов"

5. Будыка Михаил Федорович "Синтез, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства ковалентно-связанных диад на основе 2-стирилхинолина и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты"

6. Втюрина Дарья Николаевна "Спектральные свойства и ИК-люминесценция примеси иона  $Bi^{+}$  в кристалле  $CsCdCl_3$ "

7. Гапанович Михаил Вячеславович "Синтез фоточувствительных пленок  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  методом вакуумного напыления прекурсоров с последующим отжигом в активной атмосфере (PVD)"

8. Зицерман Владимир Юрьевич "Солнечные элементы на основе наноуглерода"

9. Кошкин Александр Викторович "Исследование фотофизических свойств органических красителей и их супрамолекулярных комплексов в силикатных гелях"

10. Ли Виталий Моисеевич "Фотохимические и люминесцентные свойства замещенных 3-стирилбензо[f]хинолинов"

11. Мамыкин Александр Васильевич "Образование электронно-возбужденных интермедиатов ксенона и кислорода при твердофазном разложении дифторида ксенона на поверхности силикагеля."

12. Николаева Валентина Викторовна "Радиолиз эскулина и эскулетина в спиртовых растворах"
13. Остахов Сергей Станиславович "Фотофизика и фотохимия кристаллического 5 фторурацила"
14. Поташова Наталья Игоревна "Реакции фотоизомеризации и фотоциклоприсоединения в бис-стирилхинолиновой диаде с о-ксилиленовым мостиком"
15. Сазонов Сергей Константинович "Фотопроцессы в димерных комплексах мезо-алкилкарбоцианиновых красителей с кукурбит[7]урилом"
16. Сафаров Фарит Эрикович "Хемилюминесценция биологически важных молекул: фармакологически перспективные пероксиды и синглетный кислород"
17. Смоленцев Артем Борисович "Исследование фотохромных и флуоресцентных свойств диарилэтенон и хроменон, содержащих производные диметиланилина"
18. Тухбатуллин Адис Анисович "Тушение триболоминесценции сульфатов лантанидов в атмосфере многоатомных газов"
19. Чашихин Олег Валентинович "Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных органо-неорганических наноструктур на основе квантовых точек CdS и стирилхинолинового лиганда"
20. Шушин Анатолий Иванович "Особенности генерации электронной спиновой поляризации радикалов в процессах тушения триплетных состояний молекул"
21. Шушин Анатолий Иванович "Аномальная миграция поляронов в неупорядоченных органических полупроводниках и ее проявление в магнитных эффектах"
22. Зюзин Игорь Николаевич "Исследование алкокси-NNO-азоксисоединений методом ЯМР  $^{15}\text{N}$  на природном содержании изотопа"
23. Козлова Светлана Геннадьевна "Фазовые переходы жидкость-жидкость и изотопический эффект в водных растворах лутидина по данным спектроскопии ЯМР высокого разрешения"
24. Юданова Евгения Ивановна "ЭПР исследование взаимного влияния спиновых носителей зарядов в полимерных композитах на основе полианилина, предельно допированного п-толуолсульфокислотой, и поли-(3-додецилтиофена)."
25. Бабкин Вячеслав Степанович "О природе расширения богатого предела"
26. Грасс Владислав Эвальдович "Получение керамоматричного композита  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  методом СВС-компактирования непорошковых слоевых композиций"
27. Дубовицкий Владимир Абрамович "Вычисление концентрационных пределов детонации жидких гомогенных взрывчатых систем"
28. Жаворонков Алексей Игоревич "Интенсификация процесса фильтрационного горения"
29. Кислов Владимир Михайлович "Конверсия пиролизных смол в пористой насадке"

30. Колесникова Юлия Юрьевна "Преобразование смол пиролиза древесины в горючий газ"
31. Кочетков Роман Александрович "Влияние спутного потока газа на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ni + Al"
32. Кочетков Роман Александрович "Исследование влияние механической активации на горение прессованных образцов и образцов насыпной плотности из смеси Ni-Al"
33. Михалкин Виктор Николаевич "Предельные условия распространения газовой детонации по каналам постоянного сечения, в свободном пространстве и переходе детонации из трубы в объём"
34. Подлесный Дмитрий Николаевич "Предел устойчивости фронта горения углерода в наклонном вращающемся реакторе"
35. Сухов Алексей Валентинович "Эффекты взаимовлияния элементов при горении конструкций из полимерных материалов"
36. Тереза Анатолий Михайлович "Кинетика образования зародышей частиц сажи при использовании различных промоторов и ингибиторов процесса сажеобразования"
37. Уваров Валерий Иванович "Формирование металлических наноструктур при жидкофазном горении системы на основе алюминия и оксидов никеля и кобальта."
38. Цветков Максим Вадимович "Устойчивость  $\text{CaCl}_2$  в условиях фильтрационного горения"
39. Шаповалова Оксана Вячеславовна "Совместное окисление метана и этилена в объемных проницаемых матрицах"
40. Эпинатьев Игорь Даниилович "Увеличение чувствительности и избирательности модифицированного спектрометра подвижности ионов для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ"

### **Вечерняя сессия**

16.00 Закрытие Симпозиума

---

**30 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК**

---

Выходной

---

**1 ОКТЯБРЯ, СРЕДА**

---

Отъезд участников

## Лекции

### **Тепловизионный метод в изучении динамики процессов адсорбционного взаимодействия молекул газа с твердыми телами**

*Вайнер Б.Г.*

ИФП СО РАН, НГУ, г. Новосибирск

Поиск термодинамических закономерностей и физико-химических механизмов, определяющих динамику протекания неизотермических сорбционных нестационарных процессов на границе газ – твердое тело, представляет собой фундаментальную научную проблему. В этой связи актуальным является разработка и применение новых экспериментальных подходов в физической химии, позволяющих на количественном уровне исследовать энергетико-диссипативные особенности начальных стадий адсорбции и десорбции молекул при взаимодействии газов (паров) с поверхностью объемных (пористых) твердых тел и тонких пленок для выяснения истинной природы таких процессов.

Нами показано [1–3], что метод матричного тепловидения высокого временного и температурного разрешения, подкреплённый в возможных случаях скоростной эллипсометрией, представляет собой высокоэффективный инструмент исследования адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности пористых и микроканальных пленок, тонких мембран, а также в слоях и на отдельных зернах цеолитов и силикагелей.

В обзорном докладе дано краткое описание тепловизионного метода применительно к физико-химическим приложениям, обоснована высокая чувствительность матричного тепловидения, позволяющая количественно исследовать начальные стадии адсорбции на уровне десятых и сотых долей монослоя, представлены разработанные оригинальные измерительные системы, реализующие описанный метод, и приведены экспериментальные результаты, полученные с применением обсуждаемого подхода при изучении разнообразных комбинаций газ–твердое тело.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vainer B. G. Focal plane array based infrared thermography in fine physical experiment// J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, vol. 41, no. 6, pp. 065102.
2. Mel'gunov M. S., Ayupov A. B., Fenelonov V. B., Vainer B. G. Direct contact-free real-time acquisition of temperature profiles in adsorbent bed during vacuum swing adsorption// Adsorption, 2013, vol. 19, Iss. 2–4, pp. 835–840.
3. Вайнер Б.Г., Гузев А.А., Могильников К.П., Романов С.И., Швец В.А. Тепловизионно-эллипсометрическое исследование кинетики адсорбционно-десорбционных процессов в системе газ – твердое тело // Наука и образование в жизни современного общества: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 29 ноября 2013 г.: Ч. 12; М-во обр. и науки РФ. Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2013, с. 20–21.

## Обнаружение и исследование спин-поляризованных атомов водорода, образующихся в фотохимических реакциях

*Васютинский О.С.*

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург

Разработана и апробирована принципиально новая экспериментальная методика, позволяющая осуществить прямое детектирование и исследование спин-поляризованных атомов водорода, образующихся в фотохимических реакциях. Сущность методики заключается в двух-фотонном возбуждении находящихся в основном электронном состоянии атомов  $H(1^2S_{1/2})$  в высоколежащее долгоживущее ридберговское состояние  $n=45$  с последующим детектированием образовавшихся ридберговских атомов с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Практически, на первом этапе возбуждения использовалось линейно-поляризованное излучение лазера с длиной волны 121,6 нм (линия альфа-Лаймана), а на втором этапе – циркулярно-поляризованное излучение с длиной волны около 366 нм, частота которого могла перестраиваться в окрестности линии поглощения. Используемая комбинация узкополосного лазерного возбуждения с масс-спектрометрической регистрацией позволило обеспечить детектирование угловых распределений спинов атомов водорода с беспрецедентно высоким временным разрешением и очень высокой чувствительностью.

Разработанная методика была использована для исследования динамики фотолиза молекул  $HBr$  под действием излучения с длиной волны 213 нм, в каналах приводящих к образованию атомов водорода  $H(1^2S_{1/2})$  и брома в основном  $Br(5^2P_{3/2})$  и первом возбужденном  $Br^*(5^2P_{1/2})$  состояниях [1]. Обнаружены и исследованы два различных механизма образования спин-поляризованных атомов водорода, обусловленные когерентной суперпозицией параллельного и перпендикулярного переходов в молекуле  $HBr$  и определены соответствующие параметры анизотропии  $\gamma_1$  и  $\gamma'_1$  [2]. Также непосредственно определен из эксперимента кванто-вомеханический фазовый сдвиг между  $t^3\Sigma_1$  и  $a^3\Pi_0$  континуумами.

Показано, что разработанный метод может быть использован для определения спиновой поляризации атомов водорода, образующихся в реакциях фотолиза важных для практики многоатомных молекул. Такие исследования дают возможность непосредственного определения каналов фотолиза и вероятностей происходящих при фотолизе неадиабатических переходов.

1. B. M. Broderick, Y. Lee, M. B. Doyle, O. S. Vasyutinskii, A. G. Suits, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 3489–3493 (2013).
2. A. G. Suits and O. S. Vasyutinskii, Chem. Rev. **108**, 3706–3746 (2008).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-13-00266.

## **GRID технологии и вычислительная химия**

*Волохов В.М., Варламов Д.А., Волохов А.В.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

В докладе кратко рассмотрена история создания GRID технологий, их применение для решения прикладных задач, а также работы, выполненные в этой области лабораторией вычислительной химии ИПХФ РАН. Уделено внимание проблемам развития GRID технологий в России и основной из них плохой информированностью научного сообщества о возможностях и достижениях GRID.

Самый крупный научный проект начала 21 века (121 страна участница, финансирование более 8 миллиардов долларов, амбициозные научные цели и т.д.) Большой Адронный Коллайдер (БАК) породил революционные информационные технологии (GRID технологии) играющие все более значительную роль не только в различных областях науки, но и в экономике (расчет рисков и управление распределенными банковскими системами), управлении стратегическим и тактическим ведением военных операций, медицина и т.д. Создание GRID технологий было обусловлено необходимостью обработки с большой степенью надежности огромных объемов информации, порождаемой БАК на географически распределенных вычислительных ресурсах. Различные научные (физика, химия, медицина, метеорология и т.д.) приложения GRID технологий развивались в рамках европейского проекта EGEE (Enabling Grids for E-science), участником которого с 2003 г. была Россия. В России GRID технологии развивались в рамках проекта RDIG (российский филиал EGEE), участником которого с 2006 г. является ИПХФ РАН.

Научные и прикладные работы в области распределенных GRID технологий проводятся в ИПХФ РАН с 2004 г. «Лабораторией вычислительной химии» в рамках Программы Президиума РАН, РФФИ, программы союзного государства (Россия-Белоруссия) «Скиф-Грид», а также всех программ ФЦП в этой области. Основное направление работ «Лаборатории вычислительной химии» в области GRID технологий связано с адаптацией квантово-химических (gaussian, GAMESS, ORCA, и др.) и молекулярно динамических (NAMD, CPMD) программ для работы на распределенных вычислительных полигонах. Были разработаны оригинальные технологии запуска больших «пучков» заданий и «виртуальных контейнеров», позволяющие запускать задачи на неподготовленных ресурсах. Существенную часть работ представляет создание web интерфейсов, позволяющих запускать задания пользователям не знакомым с GRID технологиями.

## Термическая стабильность структуры и формы нанопроволок

*Гордон Е.Б.*

ИПХФ РАН, Черноголовка.

Квантованные вихри в сверхтекучем гелии представляют собой идеальный одномерный темплейт, навязывающий рост продукта конденсации любых примесей, взвешенных в HeII, исключительно вдоль оси вихря. Поэтому метод, основанный на этом принципе, может быть использован для выращивания из вводимых в жидкость частиц ультратонких филаментов. В случае металлов диаметры этих нанопроволок зависят от их теплофизических свойств, составляя от 8 нм для легкоплавкого индия до 3 нм для тугоплавкой платины. Как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения важно знать, сколь стабильны тонкие металлические проволоки по отношению к температуре. Проведенные нами исследования привели к крайне неожиданным результатам. Оказалось, что существует два типа металлов: для одних из них (в частности, индий и платина) нанопроволоки стабильны почти до температуры плавления металла, другие (например, серебро и золото) разрушаются вблизи  $T = 300\text{K}$ .

Для объяснения была предложена следующая модель. Для распада нанопроволоки необязательно доводить ее до плавления - достаточно передвинуть поверхностные атомы на расстояния, ненамного превышающие постоянную решетки металла. Движение атомов по поверхности намного менее активировано, чем движение в объеме, вызывающее плавление. Поэтому изменение формы нанопроволоки может происходить и при температурах, гораздо более низких, чем температура плавления. Но для этого поверхностное движение атомов приводит к равновесной форме проволоки. Для тонких серебряных нанопроволок, коэффициент поверхностного натяжения сильно возрастает с уменьшением диаметра. В этом случае изменение формы нанопроволоки с цилиндрической на стручкообразную должно быть энергетически выгодным и они должны разрушаться задолго до плавления. В нанопроволоках из металлов первого типа этот эффект выражен слабо, и их термическая стабильность высока. Показано, что использование сплавов позволяет существенно расширить температурный диапазон стабильности нанопроволок. Кроме того, это позволяет выращивать гетероструктурные нанопроволоки с чередующимися зонами, состоящими из почти чистых металлов. Планируется кроме сплавов Ag:Cu, важных для создания нанокатализаторов, исследовать сверхпроводящие сплавы Nb:Sn и In:Pb.

## Влияние давления и температуры на изменение плотности и пермиттивности молекулярных жидкостей

Киселёв В.Д., Корнилов Д.А., Коновалов А.И.  
К(П)ФУ, г. Казань

Плотность и пермиттивность 57 неполярных и полярных соединений при разных температурах (143 точек) и давлениях (более 500 точек) были собраны и проанализированы. Показано, что ни одно из рассмотренных уравнений не может точно предсказать изменение диэлектрической проницаемости полярной жидкости по изменению ее плотности в диапазоне давлений и температур. Из этого анализа следует, что влияние высокого гидростатического давления и температуры на пермиттивность жидкости может быть более сложным процессом по сравнению с изменением плотности. Барический и температурный коэффициент диэлектрической проницаемости может быть значительно больше, чем барический и температурный коэффициент плотности. Это означает, что давление и, особенно, температура существенно влияют на структуру жидкости. Эти изменения заметно меньше для плотности, но могут быть значительными для пермиттивности. Обнаруженное четкое соотношение между касательным и секущим модулем кривых зависимости диэлектрической проницаемости от давления для различных жидкостей при различных температурах дает возможность рассчитать коэффициенты уравнения Тайта по данным о влиянии давления на пермиттивность при обычном давлении [1].

Подобный анализ зависимости плотности от температуры и давления был проведен ранее для 272 молекулярных жидкостей [2].

Литература

[1]. V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, A.I. Konovalov. "Changes in Permittivity and Density of Liquids under High Pressure" // *Journal of Physical Chemistry, B*. 2014, V. 118, 3702-3709.

[2]. V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, H.A. Kashaeva, A.I. Konovalov. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing V-P curvatures. // *J. Phys. Chem.B*. 2008, Vol. 112, No 21, 6674-6682.



## Необычные свойства возбужденных состояний ПЗЛМ

Лукова Г.В.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Излучательные состояния молекул, образующиеся в результате переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), являются одними из наименее изученных и, в то же время, перспективных типов возбужденных состояний металлосодержащих молекул. В последнее время установлено, что некоторые металлоорганические комплексы подгруппы титана обладают уникальными фосфоресцентными состояниями ПЗЛМ. При этом эти соединения имеют первостепенное значение в развитии современной синтетической химии и металлокомплексного катализа.

В настоящем докладе будет сделан обзор современных экспериментальных и теоретических сведений по фотонике  $d^0$  металлоценов IV группы, в том числе в свете использования этих свойств в катализе и фотосенорике. В свете внутри- и внешнесферных взаимодействий будут обсуждены необычные линейные корреляции квантового выхода люминесценции и времени жизни состояния ПЗЛМ металлокомплекса с электронно-структурными (микроскопическими) свойствами, например, органических растворителей. Будет изложен фотофизический подход к оценке орбитальной природы редких долгоживущих возбужденных состояний ПЗЛМ, а также координационного взаимодействия основных компонентов каталитических систем полимеризации: металлоценовых комплексов с неопредельными углеводородными субстратами. Будут изложены последние результаты комплексного использования стационарных и времяразрешенных фотофизических методов и квантовохимических расчетов для изучения различных тонких взаимодействий, определяющих каталитические и другие физико-химические свойства (в частности, фотолюминесцентные) металлоценовых систем. Отметим, что высокочувствительные фотофизические методы чрезвычайно перспективны для исследования реакций, происходящих в гомогенных металлокомплексных системах.

Автор благодарит коллег за долгое плодотворное сотрудничество. Исследование выполнено в рамках работ НОЦ «Химия высоких энергий» Химического ф-та МГУ при поддержке программ ОХНМ РАН, Президиума РАН и РФФИ (проекты № 12-03-00984 и 12-03-33104).

[1] Loukova G.V., in *Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties* (Ed. Chin H. F.). Nova Sci. Pub. N.Y. 2010. Ch. 4. P. 159–196; Лукова Г.В. Металлоцены IVB группы: электрохимические, фотофизические и координационные свойства. LAP. 2011. 328 с.; Loukova G.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. P. 244; Loukova G.V., Smirnov V.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 329. P. 437; Лукова Г.В., Смирнов В.А. // *Химия выс. энергий.* 2007. Т. 41. С. 253.

## Визуализация и интерпретация низкотемпературного самовоспламенения водородсодержащих смесей при высоком давлении

Медведев С.П.<sup>1</sup>, Хомик С.В.<sup>1</sup>, Агафонов Г.Л.<sup>1</sup>, Киверин А.Д.<sup>1,2</sup>,  
Максимова О.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup> ОИВТ РАН, Москва

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования процесса низкотемпературного самовоспламенения водородсодержащих смесей при высоком давлении. Эксперименты проведены на ударной трубе, работающей в режиме многостадийного сжатия за счет взаимодействия отраженной ударной волны с контактной поверхностью. Выполнены измерения задержки самовоспламенения в смесях водород – воздух, и водород – окись углерода – воздух (синтез–газ) при давлении 1,5 – 3 МПа и температуре 700 – 900К. С помощью метода теневой высокоскоростной покадровой съемки установлен очаговый характер низкотемпературного самовоспламенения и определены условия распространения фронта реакции.

Установлено, что при температуре 700-900 К и давлении свыше 1 МПа водородсодержащие смеси самовоспламеняются с существенно более короткой задержкой, чем рассчитываемая по традиционным реакционным механизмам. Проведен сравнительный анализ результатов экспериментов и численного моделирования и показано, что особенности газодинамического течения в ударной трубе многостадийного сжатия не играют определяющей роли в явлении «раннего» самовоспламенения. Выявлено, что детальный реакционный механизм окисления водорода [1] описывает установленный эффект при условии введения квантовых поправок [2] к константам скоростей экзотермических реакций.

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации «Росатом» (ГК № Н.4х.44.90.13.1106) и при частичной поддержке РФФИ (проект 12-03-00963-а).

1. A.Y. Kusharin, G.L. Agafonov, O.E. Popov, B.E. Gelfand. *Combust. Sci. Technol.* 135, 85 (1998).
2. А.В. Дракон, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, Ю.В. Петрушевич, А.Н. Старостин, М.Д. Таран, В.Е. Фортов. *ЖЭТФ*. 145, 943 (2014).

## Каноническая форма метода Хартри-Фока для систем с открытыми электронными оболочками

Плахутин Б.Н.

ИК СО РАН, Новосибирск

Существующие методы Хартри-Фока для открытых оболочек – ROHF, UHF, и их различные модификации не удовлетворяют (частично или полностью) фундаментальным квантово-механическим условиям, налагаемым теоремами Бриллюэна и Купманса. Общий подход к устранению этого недостатка теории был впервые предложен в работах [1-5], в которых была разработана специальная (*каноническая*) форма метода ХФ для открытых оболочек.

В применении к наиболее распространенному типу радикалов – высокоспиновым системам с полузаполненной открытой оболочкой, теория [1-3] приводит к принципиально важному результату: при наложении дополнительных условий Бриллюэна и Купманса методы ROHF и UHF становятся физически эквивалентными [4], т.е. дают одинаковые энергии, одинаковые молекулярные орбитали и орбитальные энергии. Этот результат позволяет устранить специфическую двойственность современных корреляционных расчетов (методами МК ССП, теории возмущений, связанных кластеров, и др.), в которых в качестве начального приближения используются либо ROHF, либо UHF орбитали.

Для наиболее общего случая – систем с произвольным спином и произвольными числами заполнения, формулировка канонического метода ХФ наталкивается на ряд трудностей, обусловленных специфическими ограничениями на применимость теорем Бриллюэна и Купманса в случае орбитально-вырожденных состояний [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00018) и ОХНМ РАН (грант № 2012/5.1.9).

1. B.N. Plakhutin, E.V. Gorelik, and N.N. Breslavskaya – *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).
2. B.N. Plakhutin and E.R. Davidson – *J. Phys. Chem. A.* **113**, 12386 (2009).
3. E.R. Davidson and B.N. Plakhutin – *J. Chem. Phys.* **132**, 184110 (2010).
4. B.N. Plakhutin and E.R. Davidson – *J. Chem. Phys.* **140**, 014102 (2014).
5. B.N. Plakhutin and M.W. Schmidt, *to be submitted*.

## **Локально неравновесные молекулярные процессы переноса в разных агрегатных состояниях**

*Товбин Ю.К.*

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Существующие теоретические подходы в кинетике физико-химических процессов в разных фазах основаны на методах химической кинетики, неравновесной термодинамики и кинетической теории, в основу которых принимается условие локального равновесия и малости отклонений от него при переходе к описанию процессов на макроскопическом уровне.

Рассмотрены физические факторы, приводящие к нарушению локально равновесного распределения молекул и способы описания локальных неравновесных состояний. Сформулированы условия замыкания новой системы уравнений переноса массы, импульса и энергии в локально неравновесных процессах, протекающих в неоднородных системах с произвольной плотностью, которые являются универсальными для трех агрегатных состояний и границ раздела их фаз. Потоки описываются на атомно-молекулярном уровне с помощью неравновесных дискретных унарных и бинарных функций распределений с учетом межчастичных потенциальных взаимодействий компонентов системы.

Полная система локальных уравнений переноса строится на микро- и мезо-шкалах и состоит из 5 модифицированных уравнений переноса массы, импульса и энергии для каждой локальной области системы и из 15 новых уравнений, описывающих парные коррелированные характеристики плотности, скорости и температуры для областей на разных шкалах.

Уравнения для парных корреляций скоростей молекул описывают кооперативные процессы на мезоуровне: в задачах турбулентности и пластической деформации в твердых телах, включая в себя расчет внутренних напряжений для аморфных тел.

Замкнутые уравнения позволяют описать процессы формирования новой фазы, которые обычно протекают в сильнонеравновесных условиях в разных агрегатных состояниях (паре, жидкости или твердых телах), высокоэнергетические химические реакции, процессы горения и взрыва, химические реакции в турбулентных потоках, процессы в твердых телах (механохимии и деструкции), включая процессы с наночастицами: влияние окружающей среды на поверхность и внутренние перестройки малых частиц, коррозионные процессы в деформированных материалах, и т.д..

Обсуждаются связи построенных уравнений с предшествующими работами, в том числе ограничения классической неравновесной термодинамики и размерные критерии применимости термодинамики к твердым телам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 12-03-00028а).

## Сенсорные свойства наноструктурированных пленок на основе смешанных полупроводниковых металлоксидов

*Бельшева Т.В., Боднева В.Л., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.*  
ИХФ РАН, Москва

Изучен сенсорный отклик на газы-восстановители в смешанных наноструктурированных полупроводниковых оксидах. Исследовались поликристаллические пленки  $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{CeO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$  различного состава (содержание  $\text{In}_2\text{O}_3$  в чувствительном слое от 0 до 100 весовых процентов) при детектировании 2% водорода и 0.46% CO в воздухе в интервале температур от 330 до 530 °С.

Установлено, что максимальную чувствительность к водороду пленки  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$  имеют при содержании 20%  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Температурная зависимость чувствительности сенсора проходит через максимум, положение которого зависит от состава пленки. С увеличением содержания оксида индия температура, при которой наблюдается максимальная эффективность сенсора, уменьшается. Времена отклика и релаксации сенсоров также уменьшаются. Обсуждаются возможные механизмы сенсорной чувствительности.

Для композитных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ , содержащих 15 и 80 вес.%  $\text{In}_2\text{O}_3$  максимальная чувствительность при детектировании водорода и CO, значительно превышает чувствительность индивидуальных оксидов. Основными факторами, определяющими проводимость и сенсорную чувствительность композита, являются модификация электронной структуры кристаллов при образовании композита, перенос электронов от  $\text{In}_2\text{O}_3$  к  $\text{ZnO}$  и каталитическая активность  $\text{ZnO}$ .

Развита теория сенсорного отклика при определении концентраций газов-восстановителей в наноструктурированных полупроводниковых оксидах (на примере  $\text{SnO}_2$ ).

Построена кинетическая схема и решены соответствующие уравнения. В результате найдена зависимость чувствительности сенсора от температуры, давления водорода и среднего размера наночастиц оксида, которая неплохо описывает эксперимент.

## Катализ перспективный в производстве биотоплив

*Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Чистяков А.В.<sup>1</sup>, Гехман А.Е.<sup>2</sup>*

ИНХС РАН, Москва

ИОНХ РАН, Москва

В работе представлены результаты по изучению прямого каталитического превращения основных первичных продуктов биомассы в углеводородные компоненты топлив. В присутствии промышленных и лабораторных образцов катализаторов разработаны оригинальные способы селективного превращения биосубстратов в алканы, олефины, ароматические и нафтеновые углеводороды бензиновой и дизельной фракций. Показано, что механизм роста углеродной цепи поливариантен и в зависимости от природы используемого катализатора может быть реализован через основные стадии превращения промежуточных продуктов биосубстратов, такие как олигомеризация олефинов, альдольная конденсация или по, так называемому, механизму «pool hydrocarbons». Исследованы новые реакции кросс-сочетания углеводородной цепи этанола и с углеродным скелетом других спиртов и биооксигенатов (глицерин, ацетон, органические продукты ферментации) позволяющие существенно расширить сырьевую базу возобновляемого сырья. Обнаружена реакция внутримолекулярной конденсации углеводородных фрагментов глицерина и жирных кислот, входящих в состав липидов, в процессе прямой деоксигенации рапсового масла в присутствии модифицированного алюмоплатинового катализатора, и с помощью модельных индивидуальных сложных эфиров доказано ее протекание. Разработан оригинальный способ совместного превращения спиртовых продуктов ферментации и рапсового масла в углеводороды без подачи молекулярного водорода.

## Квазидвумерные материалы на основе дихалькогенидов: структуры, физико-химические свойства и приложения

*Чернозатонский Л.А.*  
ИБХФ РАН, Москва

Среди квазидвумерных материалов нм толщины графен привлек наибольшее внимание и его исследования дали большой толчок различным применениям из-за уникальных электронных свойств. Однако, несмотря на нанометровую толщину отсутствие щели в спектре делает его трудным в замене обычных полупроводниковых материалов, таких как кремний, который обладает достаточной щелью для использования в цифровых логических устройствах и солнечных батареях. Поэтому недавно полученные полупроводящие монослои дихалькогенидов с переходными металлами (ПМД) рассматриваются альтернативой графену в приложениях в качестве широкозонных материалов.

Несмотря на некоторое различие монослоя и структур из нескольких слоев ПМД они надежно воспроизводимы и могут совмещаться с различными подложками, а также встраиваться в комбинации с другими двумерными структурами. Например, недавно (2012-2013)  $\text{MoS}_2$  слои с высокой диэлектрической проницаемостью использовали в тонкопленочных транзисторах, где получили усиление сигнала на несколько порядков, что сопоставимо с характеристиками традиционных транзисторов на кремнии.

В докладе дается обзор работ по ПМД структурам и их сочетаниям с графеновыми слоями, которые широко изучаются в последнее пятилетие.

Рассматриваются:

структура и электронные спектры и упругие характеристики монослоев  $\text{MoS}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ;

структура и электронные спектры бислоев  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2\text{-WSe}_2$ ; графен(G)- $\text{MoS}_2$ ;

структура и электронные спектры 3-4слойных структур из  $\text{Mo (W)S}_2 (\text{Se}_2)$ , а также с участием графена;

влияние подложки на электрические характеристики  $\text{MoS}_2$  слоя;

получение нанолент из ПМД нанотруб и механизмы раскрытия ПМД нанотруб;

структуры из ПМД нанотруб и слоев, покрытых фуллеренами.

В заключение, рассматриваются предложенные новые устройства, использующие физико-химические свойства квазидвумерных ПМД материалов.

# Устные доклады

## Ферромагнитные наноконпозиты

*Аронзон Б.А.*<sup>1,2</sup>

1. НИЦ «Курчатовский институт, Москва,
2. ФИАН, Москва

Многообещающая полупроводниковая спинтроника споткнулась о целый ряд проблем. Одна из них создание высокотемпературного ферромагнитного полупроводника, который мог бы послужить в качестве инжектора спин-поляризованных носителей заряда. Основные усилия исследователей в этом направлении направлены на попытки создания полупроводников, в которых ферромагнетизм обеспечивается обменным взаимодействием по механизму Зенера или РККИ между магнитными ионами, встроенными в совершенную кристаллическую решетку. В то же время существует другая возможность, при которой спиновая поляризация носителей заряда в материале обусловлена их взаимодействием с ферромагнитными нановключениями.

Мы исследовали несколько таких структур: кристаллы GaSb с наногранулами MnSb, InSb с включениями MnSb и Mn-димеров [1], системы на основе силицидов Mn с небольшими отклонениями от стехиометрии [2, 3], ZnO с нанокластерами Co [4] и ферромагнитные наноконпозиты на основе полимеров (наночастицы Ni в матрице полипараксилилена). Каждая из этих систем обладает своими особенностями, но во всех случаях мы наблюдали проявления ферромагнетизма при комнатной температуре, не только в магнетометрии, но и в транспортных свойствах. Наблюденный нами аномальный эффект Холла служит указанием на наличие спиновой поляризации носителей заряда и, таким образом, рассматриваемые системы могут оказаться пригодными в качестве спиновых инжекторов, а магнетосопротивления указывает на возможность использования этих материалов в качестве датчиков магнитного поля.

Отдельный интерес представляют наноконпозиты Fe/SiO<sub>2</sub>, где в одном образце удалось наблюдать спектр квантовых явлений: квантование кондактанса, кулоновскую блокаду и перколяционный переход металл-диэлектрик по температуре [5].

### *Литература*

- [1] A.V. Kochura, B.A. Aronzon, K.G. Lisunov et al., JAP 113, 083905 (2013)
- [2] B.A. Aronzon, V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, et al., PRB 84, 075209 (2011)
- [3] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, К.Ю. Черноглазов, Б.А. Аронзон и др., Письма в ЖЭТФ, 96, 272 (2012)
- [4] А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Д.А. Зуев и др., ФТП, в печати.
- [5] B. Raquet, M. Goiran, N. Negre, et al., Phys. Rev. B 62, 17144 (2000).



## Низкотемпературные химические транспортные реакции

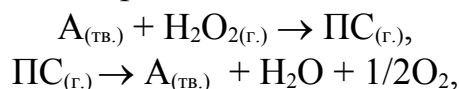
Григорян Г.Л.<sup>1</sup>, Бегларян А.А.<sup>1</sup>, Арутюнян А.Б.<sup>2</sup>

1. Ереванский государственный университет, Ереван

2. Институт химической физики им.А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван

В реакциях паров пероксида водорода с различными оксидами, солями и халькогенидами, проявляющие ценные физико-химические свойства, было открыто явление химического переноса твердых соединений [1]. Эти процессы протекают при существенно низких температурах (в некоторых случаях ниже 273 К), состоят из немногих этапов, отличаются простотой и легко регулируемы. Важно и то, что для всех соединений транспортирующим веществом является пероксид водорода. Согласно полученным результатам, эти процессы по всем характеристикам относятся к химическим транспортным реакциям (ХТР), а их низкотемпературная природа обеспечивает реальное преимущество перед существующими высокотемпературными ХТР [2].

Первый этап низкотемпературной ХТР включает цикл элементарных актов на поверхности твердого тела, приводящий к образованию и выходу в газовую фазу промежуточного соединения (ПС) – транспортера вещества. Второй этап процесса включает перенос ПС потоком газа и его разложение на другой подложке, с выделением исходного соединения. Процесс в целом можно представить следующим образом:



где А - молекула переносимого твердого соединения.

Кроме теоретического значения, эти процессы отличаются большими прикладными возможностями. Таким способом можно получить различные покрытия с заданными свойствами [3]. Причем, одну и ту же поверхность можно модифицировать различными активными соединениями одновременно или в отдельности, с нужным количеством и последовательностью [4].

Работа выполнена в рамках гранта 13-1D166 Госкомитета по науке МОН РА.

### Литература

1. Г.Л. Григорян, *Арм. хим. ж.*, **60** (2007) 636.
2. Г. Шефер. Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
3. G.L. Grigoryan, P.S. Gukasyan, A.I. Martiryan, A.A. Beglaryan, G.S. Grigoryan, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81** (2007) 1212.
4. Н.Я. Саркисян, А.Н. Абрамян, Г.Л. Григорян, *Кинетика и катализ*, **33** (1992) 1205.

## Оценка величины сродства к электрону из данных о средних временах жизни отрицательных ионов

Асфандиаров Н.Л.<sup>1</sup>, Пшеничнюк С.А.<sup>1</sup>, Воробьев А.С.<sup>1</sup>, Нафикова Е.П.<sup>1</sup>,  
Елькин Ю.Н.<sup>2</sup>, Моделли А.<sup>3</sup>

1. ИФМК УНЦ РАН, Уфа
2. ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток
3. Химический факультет Болонского университета, Болонья, Италия

Сродство к электрону ( $E_a$ ) одно из важнейших свойств молекул, определяющее их реакционную способность, устойчивость и каналы распада отрицательных ионов (ОИ). В принципе, эта величина может быть измерена различными экспериментальными методами [1,2], однако литературные данные по  $E_a$  до сих пор весьма ограничены.

Методом масс-спектрометрии ОИ измерены средние времена жизни относительно автоотщепления электрона молекулярных ОИ 12 производных нафтохинона. В рамках аррениусовского приближения оценена величина  $E_a$ . Для этого использовалась формула:

$$\tau_a \approx \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right] = \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{N \cdot E_a}{E_a + E_m + \varepsilon}\right] = \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{N \cdot E_a}{E_a + NkT + \varepsilon}\right]$$

где  $\tau_a$  – время жизни ОИ,  $\tau_0$  – время колебательной релаксации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число степеней свободы иона,  $T$  – температура молекулы-мишени,  $E_m$  – ее запас колебательной энергии,  $\varepsilon$  – энергия падающего электрона. Сравнение результатов такой оценки с расчетами по методу DFT B3LYP/6-31+G(d) приведено на рисунке.

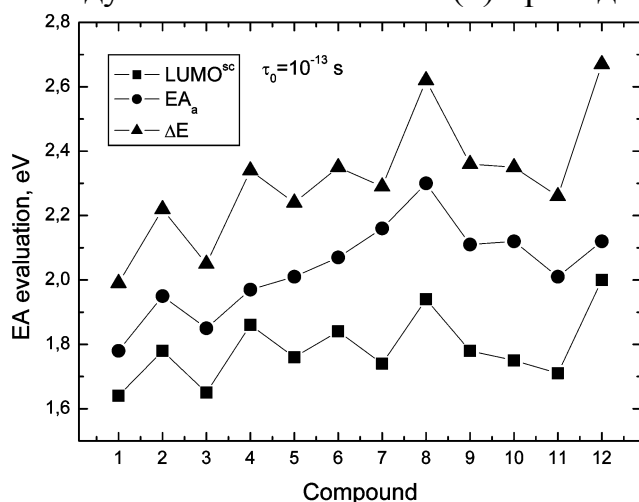


Рисунок.

Сравнение оценки  $E_a$  из данных о временах жизни ОИ (кружки) с расчетными данными метода DFT. Масштабированные энергии нижней вакантной МО (квадраты) и разности полных энергий молекулы и аниона (треугольники).

### Литература

1. R.R. Corderman, W.C. Lineberger. Negative Ion Spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1979**, 30, 347.
2. P. Kebarle, S. Chowdhury. Electron Affinities and Electron-Transfer Reactions. *Chem. Rev.* **1987**, 7, 513.

## Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: исследование кинетики по данным о числе и реакционной способности активных центров

*Барабанов А.А.<sup>1</sup>, Сукулова В.В.<sup>1</sup>, Мацько М.А.<sup>1</sup>, Захаров В.А.<sup>1,2</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

В настоящее время значительная доля полиэтилена производится с использованием современных титанмагниевого катализаторов (ТМК). С момента открытия ТМК продолжается их непрерывное исследование с целью установления деталей механизма действия, а также разработки подходов к синтезу новых систем такого типа.

При исследовании механизма полимеризации на ТМК большой интерес представляют данные о числе активных центров ( $C_p$ ) и реакционной способности этих центров в реакциях роста и переноса полимерной цепи (константы  $k_p$  и  $k_{tr}$ ). Эти данные являются фундаментальным свойством катализатора и позволяют более детально понять его поведение в полимеризации. Между тем, эти данные имеются в литературе только для ограниченного числа ТМК, полученные преимущественно, при полимеризации пропилена. Для новых ТМК, синтезированных в последние годы, данные о величинах  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена отсутствуют. Кроме того, для ТМК нет данных о влиянии условий полимеризации (температуры, переносчика цепи – водорода) на величины  $C_p$  и  $k_p$ .

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики полимеризации этилена на новых высокоактивных ТМК, синтезированных в нашей лаборатории. Методом ингибирования полимеризации этилена радиоактивным монооксидом углерода получены данные о величинах  $C_p$  и  $k_p$  для трех модификаций ТМК с  $AlEt_3$  в качестве активатора: ТМК-1 (1 вес. % Ti), ТМК-2 (сверхактивный ТМК, 0.1 вес. % Ti) и ТМК-3 (OEt-модифицированный ТМК, 1.7 вес. % Ti). Найдено, что состав катализатора влияет как на число активных центров, так и на константу скорости роста.

Показано, что увеличение скорости полимеризации этилена при увеличении температуры обусловлено не только температурной зависимостью величины  $k_p$ , но и также увеличением числа активных центров. Рассчитана энергия активации реакции роста цепи ( $E_p$ ), которая существенно меньше эффективной энергии активации ( $E_{eff}$ ), определяемой из температурной зависимости скорости полимеризации; разница между величинами  $E_p$  и  $E_{eff}$  обусловлена изменением величины  $C_p$  с температурой. Изучено влияние водорода на величины  $C_p$ ,  $k_p$  и  $E_p$  и показано, что известный эффект снижения активности катализатора при введении водорода связан с уменьшением рассчитываемой величины  $k_p$ . Для исследованных ТМК также рассчитаны константы скорости переноса цепи с водородом.

## Светоиндуцированные магнитные аномалии в молекулярных магнетиках на основе меди и нитроксильных радикалов

*Барская И.Ю.<sup>1,2</sup>, Вебер С.Л.<sup>1</sup>, Третьяков Е.В.<sup>1</sup>, Толстиков С.Е.<sup>1</sup>, Овчаренко В.И.<sup>1</sup>, Багрянская Е.Г.<sup>1,3</sup>, Федин М.В.<sup>1</sup>*

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

Интерес ученых к области молекулярного магнетизма неуклонно растет благодаря значительным преимуществам соединений данного типа по сравнению с классическими магнитными материалами. Область их потенциального применения необычайно широка: высокоплотное хранение информации, спинтроника, наноразмерные сенсоры, квантовые компьютеры. Одними из многообещающих представителей магнитоактивных материалов являются полимерно-цепочечные комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  под названием «дышащие кристаллы». Эти соединения претерпевают термо- и светоиндуцированные структурные перестройки, сопровождаемые различными магнитными аномалиями.

В рамках данной работы было выполнено подробное исследование явления светопереключения в серии соединений  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ . В частности, показано, что химическая модификация соединений позволяет увеличить температуру наблюдения светопереключения с типичных 20 К до 60-65 К.[1] Исследован новый подход к синтезу соединений методом инкорпорации в ПВХ матрицу, позволяющий получать чрезвычайно стабильные пленки с высокой эффективностью облучения. Кроме того, в соединении нового типа  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$  показана возможность фотогенерации термодостижимого спинового состояния и представлена подробная характеристика его электронных и релаксационных свойств.[2]

Эта работа выполнена при поддержке РФФИ (14-03-00224) и Гранта Президента РФ (МД-276.2014.3, МК-3241.2014.3).

[1] I.Yu. Drozdyuk (Barskaya), et al. J.Phys.Chem. A (2013);

[2] I. Yu. Barskaya, et. al. JACS (2014) submitted

## Развитие приложений ЯМР и МРТ на основе индуцированной параводородом поляризации ядер

*Барский Д.А.<sup>1,2</sup>, Коптюг И.В.<sup>1</sup>, Ковтунов К.В.<sup>1</sup>*

1. Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Низкая чувствительность методов ЯМР и МРТ обусловлена слабой энергией взаимодействия ядерных спинов с внешним магнитным полем. Для усиления сигнала используют методики «гиперполяризации» (ГП) ядерных спинов, что подразумевает создание неравновесной заселенности спиновых уровней. Индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) – метод ГП, основанный на использовании спинового изомера молекулярного водорода с полным ядерным спином  $I=0$ , который позволяет увеличивать чувствительность сигнала ЯМР/МРТ в тысячи раз в высоких магнитных полях (1-10 Тл), и более чем в миллионы раз в низких магнитных полях (5-50 мТл). В настоящей работе продемонстрированы различные способы создания ИППЯ с целью получения ГП контрастных агентов как в жидкой, так и в газовой фазе. [1,2] Была продемонстрирована  $^1\text{H}$  3D томография текущего потока ГП пропана с высоким пространственным и временным разрешением. Гиперполяризованные методом ИППЯ газы могут найти применение для визуализации пустых полостей, например, воздушного пространства легких. Предложенная методика не требует дорогостоящей аппаратуры и специальных РЧ-катушек, необходимых при использовании гиперполяризованных благородных газов, таких как  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{83}\text{Kr}$  и  $^3\text{He}$ .

Авторы благодарят за финансовую помощь гранты РАН (5.1.1), РФФИ(14-03-00374-а, 14-03-31239-мол-а, 12-03-00403-а), СО РАН (57, 60, 61, 122), МК-4391.2013.3, У.М.Н.И.К.

[1] D. A. Barskiy, et. al. JACS, 2014, 136 (9), 3322-3325. [2] K. V. Kovtunov, D. A. Barskiy, et. al. Chem. – Eur. J., 2014, accepted.

## Характеризация электроноакцепторных центров поверхности в ходе каталитических и топохимических реакций

*Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>, Шуваракова Е.И.<sup>1,2</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Известное более полувека образование катион-радикалов при адсорбции органических донорных молекул остается одним из непонятных свойств цеолитов и кислотных оксидов. Это явление можно использовать для исследования электроноакцепторных центров различной силы методом ЭПР путем адсорбции органических зондов с различными потенциалами ионизации.

В настоящей работе были исследованы зависимости концентраций электроноакцепторных центров различной силы различной силы на поверхности сульфатированного и хлорированного оксидов алюминия от содержания сульфатов и ионов хлора, соответственно. Выработаны рекомендации по использованию спиновых зондов для тестирования электроноакцепторных центров различной силы. Предложен механизм процессов поликонденсации ароматических зондов на электроноакцепторных центрах поверхности, объясняющий наблюдаемые экспериментальные результаты.

Разработаны методики исследования электроноакцепторных центров поверхности в ходе топохимических и каталитических реакций. Образцы помещались в ампулу для измерений методом ЭПР, активировались в потоке инертного газа в течение 1 часа, после чего проводилась исследуемая реакция в течение желаемого времени, а затем адсорбция спинового зонда. Протекание реакции контролировали с помощью хроматографа.

Было обнаружено, что введение ванадия каталитически влияет на протекание топохимической реакции аэрогелей MgO с фреоном CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ускоряя формирование активных центров на поверхности их наночастиц. Была обнаружена хорошая корреляция между скоростью реакции деструктивной сорбции и концентрацией слабых электроноакцепторных центров.

Было обнаружено, что каталитическая активность заметно возрастает по мере протекания реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана, которая сопровождается модифицированием поверхности и объема MgO ионами хлора. При этом их концентрация слабых электроноакцепторных центров заметно возросла по мере хлорирования поверхности и коррелировала с ростом каталитической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты 12-03-00905 и 13-03-12227-офи-м).

## Электронная структура и проводимость в Pt-замещенных клатратных силицидах

*Борщ Н.А.<sup>1</sup>, Переславцева Н.С.<sup>1</sup>, Курганский С.И.<sup>2</sup>*

1. ФГБОУ ВГТУ, Воронеж
2. ФГБОУ ВГУ, Воронеж

Наноклеточные силициды являются одними из самых перспективных функциональных материалов с легко варьлируемыми свойствами. Обусловлено это, прежде всего, спецификой их кристаллической структуры. Элементарная ячейка этих кристаллов строится из сфероидальных кластеров кремния, внутри которых располагается атом металла, стабилизирующий структуру. Сорт интеркалированного атома металла определяет свойства клатрата. Кроме того, часть атомов кремниевой решетки может замещаться атомами металлов, что радикальным образом изменяет электрофизические характеристики кристалла.

В данной работе рассматривается влияние сорта, количества и кристаллографической позиции замещающих атомов на особенности электронно-энергетического спектра силицидов  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$  ( $x = 4 - 6$ ). Для расчетов электронной структуры использовался метод линеаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета получались зонные картины, полные и парциальные плотности электронных состояний. На основе анализа рассчитанных данных можно сформулировать следующие закономерности электронного строения силицидов ряда  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$ .

Количество замещающих атомов платины в элементарной ячейке, а также кристаллографическая позиция определяет структуру энергетических зон около уровня Ферми и, как следствие, тип проводимости кристалла. Проводимость в клатрате  $\text{Ba}_8\text{Pt}_4\text{Si}_{40}$  относится к полупроводниковому типу, ширина запрещенной зоны составляет 0.15 эВ. Картина зон в прифермиевской области клатратов  $\text{Ba}_8\text{Pt}_5\text{Si}_{41}$  и  $\text{Ba}_8\text{Pt}_6\text{Si}_{40}$  характерна для сильнолегированных полупроводников. Ширина запрещенной зоны составляет 0.44 и 0.58 эВ, соответственно. При изменении позиции замещающих атомов платины в элементарной ячейке клатрата наблюдается эффект отщепленных зон, который радикально меняет тип проводимости кристалла – клатраты  $\text{Ba}_8\text{Pt}_5\text{Si}_{41}$  и  $\text{Ba}_8\text{Pt}_6\text{Si}_{40}$  в этом случае являются полуметаллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-02-97510 p\_центр\_a.

## Компьютерное моделирование элементов для конструирования одномерных наноструктур на основе кремния

*Борщ Н.А.<sup>1</sup>, Переславцева Н.С.<sup>1</sup>, Курганский С.И.<sup>2</sup>*

1. ФГБОУ ВГТУ, Воронеж
2. ФГБОУ ВГУ, Воронеж

Кремний-металлические кластеры являются строительными элементами для конструирования более крупных наночастиц различной размерности с заранее заданными свойствами. Сорт атома металла определяет атомную структуру кластера и специфические особенности его электронного спектра. В данной работе представлены результаты расчета пространственной структуры и электронно-энергетического спектра ряда кремний-скандиевых анионных кластеров  $\text{ScSi}_n^-$  ( $n = 6 - 20$ ). Наличие экспериментальных данных по фотоэлектронной спектроскопии анионных кластеров [1] позволяет определить структуру кластеров, детектируемых в эксперименте. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием пакета программ Gaussian 03 [2].

В ряду кластеров  $\text{ScSi}_n^-$  особенный интерес представляют кластеры с  $n = 10, 12, 14$  и  $16$ . В первых трех случаях рассматривалась возможность формирования стабильных призм – пятиугольной, шестиугольной и семиугольной. Такие кластеры могут служить элементами для конструирования нанопроводов. Оказалось, что наибольшую стабильность имеют кластеры  $\text{ScSi}_{10}^-$ ,  $\text{ScSi}_{12}^-$  с продольной структурой. Кластер  $\text{ScSi}_{14}^-$  может иметь как замнутую структуру с инкапсулированным атомом скандия, так и продольную структуру. Изомеры этих кластеров со структурой призмы нестабильны (как в случае  $\text{ScSi}_{10}^-$ ) или же не являются их основными изомерами (в случае кластеров  $\text{ScSi}_{12}^-$  и  $\text{ScSi}_{14}^-$ ). Кластер  $\text{ScSi}_{16}^-$  с фуллереноподобной структурой рассматривался как возможный элемент для построения одномерных наночастиц по типу нанопроводов и трехмерных наночастиц по типу клатратных силицидов. Расчет показал, что именно фуллереноподобный изомер кластера  $\text{ScSi}_{16}^-$  является основным. Кроме того, он служит базовым при формировании кластеров  $\text{ScSi}_n^-$  с большим числом атомов ( $n = 17 - 20$ ), что свидетельствует о том, что он может также является стабильным элементарным блоком для построения наночастиц и более высокой размерности.

[1] Kiichirou Koyasu, Junko Atobe, Shunsuke Furuse, Atsushi Nakajima. *J. Chem. Phys.* **129**, 214301 (2008).

[2] Gaussian 03, Revision B03; Gaussian, Inc: Pittsburg, PA, 2003.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-02-97510 p\_центр\_a.



## **Нанокластеры полупроводниковых квантовых точек – новый объект нанофотоники**

*Бричкин С.Б.*

ИПХФ РАН, Черноголовка

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих у объемных полупроводниковых веществ. Они эффективно поглощают свет в широком спектральном диапазоне и излучают в виде узкой симметричной полосы люминесценции с высоким квантовым выходом, при этом длинноволновую границу поглощения и положение полосы люминесценции можно варьировать, изменяя размер наночастиц. Особо привлекают сравнительная простота жидкофазных методов получения, а также возможность управления средним размером и дисперсией распределения ККТ. Эти их свойства чрезвычайно перспективны для различных функциональных устройств запасаения, преобразования и использования энергии света. Важным этапом на пути практического применения ККТ является изучение закономерностей их коллективного взаимодействия в процессах поглощения и преобразования световой энергии. Одними из основных процессов среди них являются Ферстеровский безызлучательный резонансный перенос энергии (FRET) и транспорт электронов в консолидированных структурах на основе ККТ.

В настоящее время имеется возможность конструировать из различных ККТ новый объект – нанокластер (НК). Такие НК, содержащие от нескольких штук до нескольких тысяч индивидуальных ККТ, могут быть сформированы непосредственно в коллоидных растворах. Их состав и структура контролируются добавлением в исходный коллоидный раствор ККТ специальных осаждающих растворителей. Степень упаковки ККТ в НК можно варьировать, изменяя размер используемых ККТ, длину стабилизирующих лигандов в оболочках, соотношение количеств ККТ разного размера. Эффекты коллективного взаимодействия в плотно упакованных НК играют очень важную роль и могут существенно влиять на конечные фотоактивные свойства НК. Знание закономерностей и особенностей FRET, а также транспорта электронов в таких НК позволяет сформулировать условия их получения с требуемым составом и структурой, оптимальными для осуществления FRET с высокой эффективностью и, в конечном счете, имеющих заданные люминесцентные характеристики. Таким образом, НК ККТ можно рассматривать, как нанообъекты с новым уровнем структурной организации, перспективные для использования в нанотехнологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-01426.

## Молекулярные органо-полиокOMETаллатные диоды

*Буданов Б.А., Ковалевский С.А., Балашов Е.М., Далидчик Ф.И.*  
ИХФ РАН, Москва

Одна из основных задач молекулярной электроники (МЭ) связана с разработкой элементов электронных схем предельно малых размеров. Возможный путь решения этой задачи был обозначен ещё сорок лет назад [1]. Была предложена схема молекулярного диода (МД), в котором транспорт электронов в токопроводящем направлении осуществлялся по механизму некогерентного нерезонансного неупругого туннелирования с участием двух электронных состояний.

Работа [1] стимулировала интенсивные многолетние поиски наносистем, в которых наблюдается диодный эффект, и поиски новых особенностей туннельного транспорта электронов в наноматериалах. Цель этих поисков - оптимизации строения МД для повышения значений коэффициентов выпрямления,  $K$ , расширения диапазонов рабочих напряжений,  $\Delta V$ , увеличения средних туннельных токов,  $\langle J \rangle$ . Сегодня эти основные характеристики МД находятся на уровне значений 10 -12, 2В и 0,3-0,5 мкА. Большие  $K$ , которые необходимы для успешных применений МД, возможны для систем, в которых туннельный транспорт электронов в зависимости от знака напряжения осуществляется либо по когерентному дважды резонансному (бирезонансному) механизму, просветляющему наноконтакт, либо по прямому (нерезонансному) механизму. Бирезонансный (когерентный) механизм туннельных переходов, включается при псевдопересечении какой-либо пары уровней электронных состояний, локализованных в подбарьерной области. На зависимостях  $J$  от внешних параметров (напр. от напряжения, приложенного к наноконтакту,  $V$ , или от протяжённости потенциального барьера,  $z$ ) в этом случае формируются резонансные пики. Прямое туннелирование, которому соответствуют малые токи, определяет проводимости наноконтактов внутри энергетического зазора между заполненными и незаполненными состояниями.

Обширный класс наноструктур, в которых, как показывают результаты наших экспериментов с СТМ (методика описана в работе [2]) наблюдается диодный эффект с  $K = 15-30$  (при  $J_{\max} \approx 0,3 \mu\text{A}$ ), а на зависимостях  $J(V)$  и  $J(z)$  наблюдаются резонансные максимумы (см. приведенные рисунки),

составляют органо-полиоксометаллатные комплексы типа ПОМ –  $C_n H_{2n+1}$  .

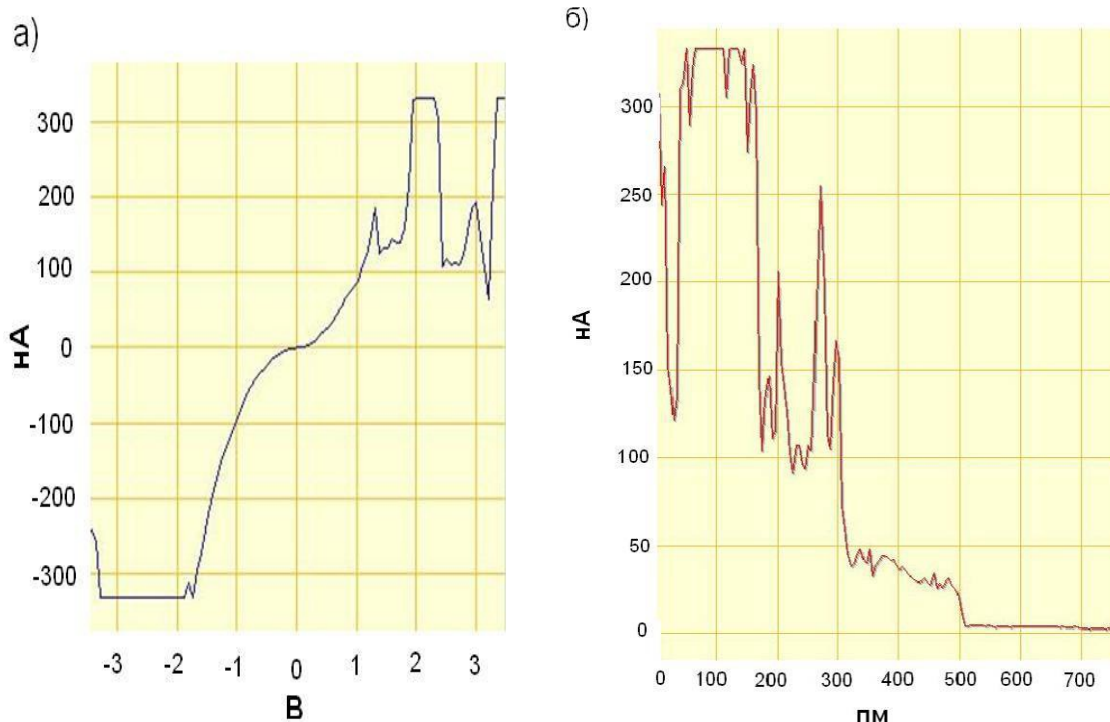


Рис.1 а) Туннельный спектр комплекса  $(NH_4)_6[Co_2Mo_{10}O_{32}] - C_n H_{2n+1}$ , осажденного на поверхности золота.

б) Зависимость туннельного тока от вакуумного зазора для комплекса  $(NH_4)_6[Co_2Mo_{10}O_{32}] - C_n H_{2n+1}$ , осажденного на поверхности золота.

- [1] Arie AVIRAM, Mark A. RATNER //Ch. Ph. Letters, 29, №2, p.277, 1974  
[2] Kovalevskiy S.A., Dalidchik F.I., Nizova G.V. and Balashov E.M. // Soft Nanoscience Letters, 4, p. 24-30, 2014.

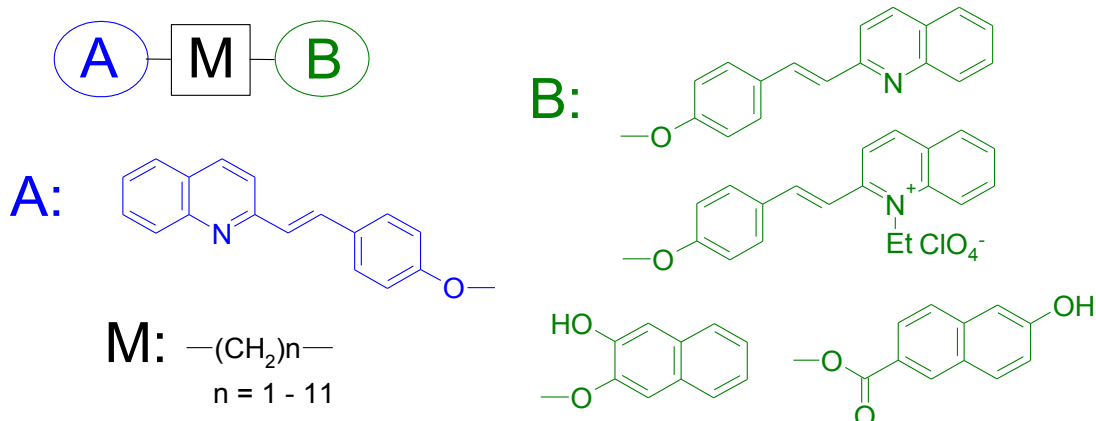
## Процессы переноса энергии в бихромофорных стирилхинолиновых диадах

Будыка М.Ф.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Перенос энергии (ПЭ) является одним из процессов, которые используются при дизайне управляемых молекулярных переключателей и логических вентилей. Управление такими системами достигается за счет воздействия на один из компонентов – донор или акцептор энергии. При этом происходят сдвиги спектров испускания донора и/или поглощения акцептора, что приводит к изменению интеграла перекрывания этих спектров и изменению эффективности (квантового выхода) ПЭ.

Нами исследован ряд фотоактивных супрамолекулярных диад общей формулы SQ-M-X, где SQ – фрагмент 2-стирилхинолина, М – мостиковая группа, чаще всего, полиметиленовая, X – вторая функциональная группа, способная быть донором или акцептором энергии для SQ. Свойствами этих диад можно управлять, воздействуя как на SQ-фрагмент, так и на X-фрагмент; воздействие состоит в добавлении ионов и облучении светом.



В диадах, где X – остаток 2-нафтола (Np), наблюдается ПЭ от Np к SQ. Эффективностью ПЭ можно управлять с помощью pH среды (переводя SQ в катион, а Np – в анион) и изомерного состояния SQ (переводя *транс*-изомер в *цис*-изомер и обратно), при этом интеграл перекрывания спектра излучения донора (Np) и спектра поглощения акцептора (SQ) может изменяться на 2-3 порядка, приводя к существенному изменению квантового выхода и спектра люминесценции диады в целом.

В диадах, где X – остаток мероцианина (MC, O-алкилированный катион SQ), наблюдается обратный ПЭ от SQ к MC, что приводит к тушению люминесценции и фотоизомеризации SQ-фрагмента и сенсбилизации этих же процессов в MC-фрагменте. Эффективность ПЭ зависит от изомерного состояния (*транс*- или *цис*-) SQ- и MC- фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00636).

## Получение и изучение кристаллической структуры наноструктурированных порошков системы никель-кадмий

*Захаров Ю.А.<sup>1,2</sup>, Вальнюкова А.С.<sup>1,2</sup>, Пугачев В.М.<sup>1</sup>*

1. КемГУ, Кемерово
2. ИУХМ СО РАН, Кемерово

Создание новых наноразмерных и наноструктурированных металлов (НМ) и поиск областей их применения является эффективно развивающимся направлением материаловедения; важнейшим при этом является разработка способов получения новых НМ и исследование особенностей их свойств, связанных с наноразмерностью систем.

Ранее в нашей лаборатории были установлены и проанализированы эти особенности для ряда наноструктурированных полиметаллических систем (НПС). Среди остающихся неизученными важен вопрос о возможности и условиях формирования упорядоченных фаз (интерметаллидов) в таких НПС, макроразмерные аналоги которых эти фазы имеют. В настоящей работе изучен процесс получения НПС Ni-Cd, относящейся к такому типу, и рассмотрены особенности фазового состояния в области составов богатых никелем (до 20 мол.% кадмия).

Получение проводилось восстановлением гидразингидратом в сильнощелочной среде при температуре 90 °С смесей водных растворов нитрата кадмия и хлорида никеля. Оптимизация условий синтеза варьированием концентрации реагентов, щелочности, времени восстановления и температуры позволила получить рентгенографически чистую (без промежуточных продуктов) НПС и установить принципиальное отличие фазового состава её от фазовой диаграммы (ФД) массивной (макроразмерной) системы. В рассмотренной области составов макроразмерная система Ni-Cd является двухфазной (смесь Ni и интерметаллида NiCd). Полученная же нами система в области  $\leq 12$  мол.% Cd однофазна; положения рефлексов на рентгенограммах не соответствуют стандартным для указанных фаз, а характер зависимости параметров решетки свидетельствует об образовании твердого раствора. При содержании 20 мол.% Cd формируется также интерметаллид  $Cd_5Ni$ , имеющийся на ФД равновесной системы, но в области богатой кадмием ( $\approx 20$  мол.% Ni). Отмеченные особенности фазовых составов приводят к различиям магнитных характеристик НПС и массивных образцов системы Ni-Cd, также рассматриваемым в работе.

Таким образом, показана возможность получения химическим методом чистой НПС никель-кадмий, установлены области образования неравновесного твердого раствора и формирование интерметаллида, что в целом является спецификой наноструктурированного состояния системы.

## Холловские сенсоры на основе гибридного углеродного материала

*Волков В.Т.<sup>1</sup>, Матвеев В.Н.<sup>1</sup>, Левашов В.И.<sup>1</sup>, Кононенко О.В.<sup>1</sup>, Матвеев Д.В.<sup>2</sup>,  
Касумов Ю.А.<sup>1</sup>, Ходос И.И.<sup>1</sup>*

1. ИПТМ РАН, г. Черноголовка
2. ИФТТ РАН, г. Черноголовка

Сенсоры Холла с активной площадью микронных и субмикронных размеров находят широкое применение в различных областях науки, технологии, медицины. Это биоидентификация и медицинская диагностика, где используются функционализированные микрочастицы, основой для которых служат магнитные сферические наночастицы, как правило,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диаметром от 5 нм до 200 нм. Сенсоры для сканирующей микроскопии, работающей при комнатной температуре и для калибровки магнитной иглы кантилевера в магнитно-силовой микроскопии. Важным является вопрос о миниатюризации сенсоров без потери их чувствительности  $S$  (Ом/Т), которая падает с уменьшением их активной площади. К настоящему времени миниатюрные сенсоры Холла изготавливают из различных материалов: металлов (Au, Al), сплавов (NiFe), (FePt), полуметаллов (Bi), полупроводников (InSb), (InAs), на основе двумерного электронного газа (2DEG) и графена.

С помощью ранее разработанной методики CVD-синтеза углеродных наноструктур однократным напуском ацетилена [1] был получен гибридный материал. Как показали электронно-микроскопические исследования, он представлял собой комбинацию аморфного и кристаллического углерода, графена, нанотрубок и жгутов из них, которые располагались в плоскости подложки. На полученных структурах были проведены холловские измерения, которые показали очень высокие значения чувствительностей - 1500 и 3000 Ом/Т для образцов, полученных с использованием железного и никелевого катализатора, соответственно. Анализ холловских измерений и состава гибридного материала показал, что столь высокое значение чувствительности обеспечивается графеном.

На образцах с площадью  $4 \times 4 \text{ мкм}^2$  и чувствительностью  $S = 2250 \text{ Ом/Т}$  с помощью лазера рабочую площадь сенсора уменьшали до  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ . Далее сфокусированным ионным пучком уменьшали размеры рабочей площади сенсора до  $0.13 \times 0.13 \text{ мкм}^2$ . При уменьшении рабочей площади сенсора с  $4 \times 4 \text{ мкм}^2$  до  $0.13 \times 0.13 \text{ мкм}^2$  его чувствительность понизилась почти в два раза и составила 1140 Ом/Т. Для сенсоров с рабочей площадью  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  чувствительность осталась прежней. В настоящий момент, насколько известно из литературы, это самая высокая чувствительность для сенсоров с рабочей площадкой  $0.13 \times 0.13 \text{ мкм}^2$ .

1. Yu.A. Kasumov, I.I. Khodos, V.T. Volkov et al. Appl. Phys. A, 2007, 88, 687.

## Связь размера, формы и массовой доли частиц серебра с активационными параметрами катализа термодеструкции поликарбонатных металлокомпозитов.

Волкова Н.Н., Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Дремова Н.Н.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Исследованы свойства поликарбонатных (ПК) пленок, содержащих 0.02-0.20% масс частиц серебра. Проанализированы спектры поверхностного плазмонного резонанса (ППР) композитных пленок ПК: присутствие пиков ППР в области длин волн 350-730 нм указывает на наличие в пленках ПК частиц серебра размером от 10 до 200 нм. Методом СЭМ определены размеры и форма частиц.

Исследованы кинетические закономерности термической деструкции ПК и композитных пленок в интервале температурах 300 - 450°. Скорость уменьшения массы образцов можно описать уравнением автокатализа первого порядка:  $d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta)$ , где  $\eta$  - глубина превращения,  $k_1$  и  $k_2$  - константы скорости формально мономолекулярной и автокаталитической реакций.

Показано, что скорость деструкции нанокompозитов на основе ПК и серебра значительно превышает скорость разложения поликарбоната (рис.1). Наибольшей каталитической активностью обладают сферические частицы серебра размером менее 40 нм (рис. 1, прямые 4 и 5); константы скорости термодеструкции композитных пленок, содержащих частицы серебра в форме бипирамид размером 100–200 нм, также превышают константы скорости разложения ПК, но существенно в меньшей степени (рис.1, прямые 1, 2 и 3).

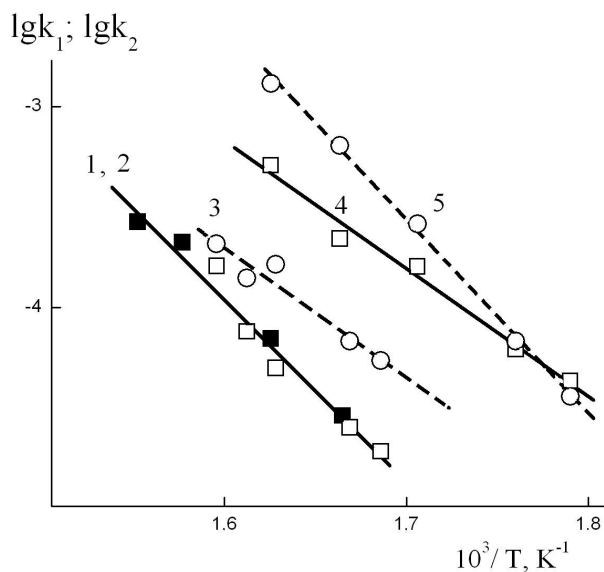


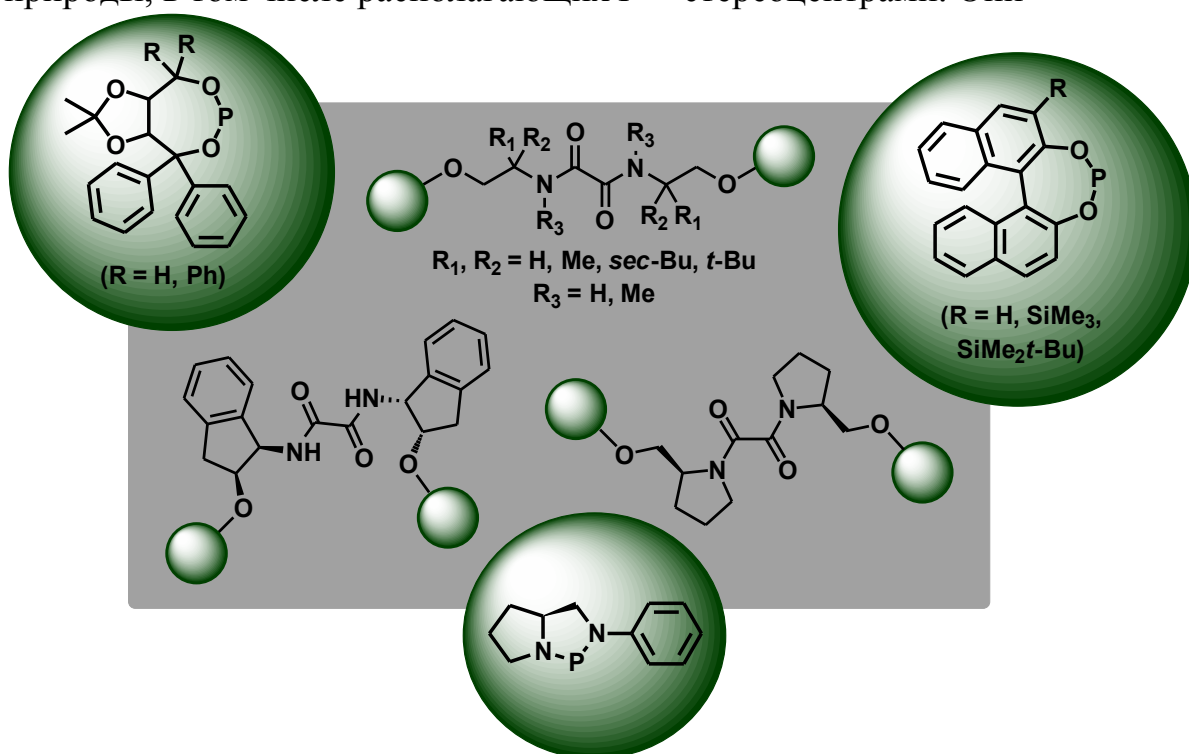
Рис. 1. Температурные зависимости констант скорости термодеструкции поликарбоната  $k_1$  (1, ■); полимерного композита, содержащего частицы серебра в форме бипирамид размером 100–200 нм:  $k_1$  (2, □) и  $k_2$  (3, ○); композита, содержащего сферические частицы серебра размером менее 40 нм:  $k_1$  (4, □) и  $k_2$  (5, ○).

## Фосфорсодержащие лиганды на основе органокализаторов как высокоэффективные хиральные индукторы для металокомплексного катализа

Гаврилов К.Н., Грошкин Н.Н., Луговский В.В., Чучелкин И.В.  
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Поиск новых эффективных хиральных фосфорсодержащих лигандов, достаточно несложно получаемых из доступных исходных веществ, по-прежнему остается актуальной задачей. Одним из перспективных путей ее решения является синтез соединений, успешно сочетающих преимущества органических и фосфорсодержащих асимметрических индукторов. При этом возможно как внедрение в структуру фосфинов тех или иных органокалитических функциональных групп, так и прямое фосфорилирование различных органокализаторов.

Так, на базе диамидов щавелевой кислоты и 1,2-аминоспиртов получено несколько неизвестных ранее групп хиральных лигандов фосфитной природы, в том числе располагающих  $P^*$ - стереоцентрами. Они



нашли успешное применение в ряде энантиоселективных Pd-катализируемых реакций аллильного замещения и десимметризации, в том числе используемых в асимметрическом синтезе ценных органических и природных соединений (в частности, эфиров и амидов хиральных ненасыщенных кислот, антимукарринового агента, алкалоида (-)-Swainsonine и ингибитора гликопротеиновых процессов Mannostatin A).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а.

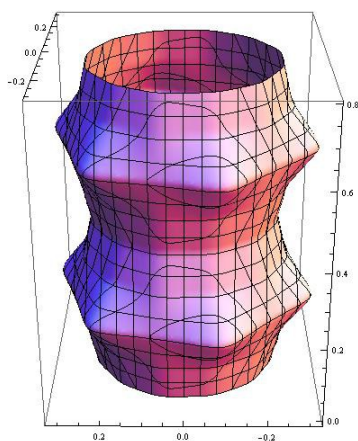


## Адсорбционное взаимодействие $H_2$ с алюмофосфатными цеолитами AIPO

Гаврилов В.Ю., Грнев И.В.  
ИК СО РАН, Новосибирск

Адсорбционное взаимодействие сорбат – сорбент играет определяющую роль в целом ряде важных технологических и научно-исследовательских процессов. Существующие теоретические представления о межмолекулярном адсорбционном взаимодействии на границе твердого тела позволяют рассчитывать равновесные термодинамические характеристики системы. Основным параметром этих расчетов является совокупность потенциалов парного взаимодействия молекулы сорбата с адсорбентом в результате действия различных межмолекулярных сил. В случае физической адсорбции за межмолекулярное взаимодействие ответственны дисперсионные силы притяжения и короткодействующие силы отталкивания. Наибольшую величину эти силы приобретают при адсорбции на микропористых сорбентах, в частности цеолитах.

Целью работы является разработка модели фрагмента структуры цеолита AIPO с реальным расположением атомов в решетке, расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия  $H_2 - O$  (Al, P) и соответствующих изопотенциальных поверхностей, расчет константы Генри адсорбции  $H_2$  при 77 К, сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными.



Фрагмент структуры цеолита AIPO-5, для которого проведены расчеты всех парных взаимодействий, представляет собой совокупность 3240 атомов решетки, а общий объем анализируемого фрагмента составляет  $\sim 32 \text{ nm}^3$ .

В результате суммирования парных взаимодействий молекулы  $H_2$  с атомами решетки рассчитаны изопотенциальные поверхности  $\Phi(r,z)$ . Вид “нулевой” изопотенциальной поверхности для AIPO-5 приведен на рисунке. Эта поверхность устанавливает форму сорбционного канала цеолита. Определено

местоположение потенциальной ямы с минимальным сорбционным потенциалом. Расчет константы Генри  $K_\beta$  для адсорбции при 77 К, нормированную на объем микропор, проводили по выражению:

$$K_\beta = \frac{1}{V} \sum_i^N \text{Exp} \left[ \frac{-\Phi(\vec{r}_{H_2})}{kT} \right] \Delta x \Delta y \Delta z - 1$$

Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных значений  $K_\beta$  для исследованных цеолитов AIPO.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-03-31372.

## **Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наноструктур золота.**

*Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Колченко Н.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.*

ИХФ РАН, Москва

Золото, как правило, рассматривается как инертный металл. Однако, физико-химические свойства наночастиц могут существенным образом отличаться от свойств массивных образцов. Причинами повышения активности золота при переходе к наноразмерам могут выступать различные факторы, включающие размерное квантование, зарядение наночастиц за счет взаимодействия с носителем, увеличение удельной доли низкокоординированных атомов золота при уменьшении размера частиц и другие. На сегодняшний момент вопрос о причине активности золотых наночастиц является дискуссионным. По-видимому в каждом конкретном случае одновременно работают несколько причин, оказывая большее или меньшее влияние.

В докладе представлены результаты, демонстрирующие особенности взаимодействия водорода с кислородом на поверхности различных наноструктур золота, нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ).

Установлено, что водород хемосорбируется на наночастицах золота, нанесенных на поверхность ВУПГ. Дана оценка нижней границы энергии связи между атомами золота и водорода, хемосорбированного на поверхности наночастицы (не менее 1,6 эВ). Установлено, что в отличие от наночастиц, на золотых нанопроволоках [1] хемосорбции водорода не происходит.

Установлено, что последовательная адсорбция на поверхности наночастиц золота, нанесенных на поверхность ВУПГ методом лазерного электродиспергирования [2], водорода, кислорода и снова водорода приводит к образованию молекул воды на поверхности наночастиц. Причем, первоначально адсорбированный водород не участвует в образовании молекул воды, а лишь некоторым образом подготавливает «посадочное место» для дальнейшего взаимодействия с молекулами из газовой фазы. Оценено значение энергии связи молекул воды с атомами золота (~ 1,8 эВ).

Работа поддержана грантами РФФИ № 12-03-00176, 14-04-00156, 13-03-00391

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор: RFMEFI60614X0001)

1. Moroshkin P., Lebedev V., Grobety B., Neururer C., Gordon E.B., Weis A. EPL, 90:3 (2010), 34002

2. V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. M. Kouznetsov, V. M. Busov, V. M. Mikushkin, S. Yu. Nikonov, S. A. Gurevich, A. Kolobov, *J. Vac. Sci. Techn. B*, 2000, 18, 1402

## **Физико-химические и детонационные свойства и взрывное действие нескольких новых мощных взрывчатых нитратов**

*Голубев В.К., Клапётке Т.М.*

Университет Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Широкие исследования по синтезу и изучению свойств новых энергетических материалов различного назначения проводятся в настоящее время на химическом факультете Мюнхенского университета Людвига-Максимилиана [1]. В данной работе приводятся результаты, полученные для шести мощных взрывчатых нитратов, таких как аминотетразолий нитрат ( $AT-NO_3$ ), диаминотетразолий нитрат ( $HDAT-NO_3$ ), диаминоуроний нитрат ( $DAU-NO_3$ ), 1-амино-3-нитрогуанидиний нитрат ( $ANQ-NO_3$ ), оксалилгидразиний нитрат (ОНН) и оксалилгидразиний динитрат (ОНДН). Различные физико-химические свойства нитратов определены с использованием методов рентгеновской дифракции, ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены чувствительности к удару, трению и электростатическому разряду. Расчетные результаты по определению детонационных свойств и уравнений состояния продуктов взрыва в форме Джонса-Уилкинса-Ли (JWL) получены по программе EXPLO5 V.6.01. Расчеты выполнены как для имеющих кристаллическую плотность, так и для пористых и имеющих небольшие добавки полимерного связующего нитратов. Значения стандартных энтальпий образования определены по программе Gaussian 09 на уровне теории CBS-4M. Сопоставительные расчеты по определению взрывного действия рассмотренных нитратов на преграду из меди проведены по программе ANSYS Autodyn. В первой серии одномерных расчетов в плоской, цилиндрической и сферической постановке получены результаты по распространению в преградах ударных волн, вызванных выходом детонационных волн на границу раздела нитрат-преграда. Во второй серии подобных расчетов получены результаты по разгону пластин, цилиндрических и сферических оболочек. В третьей серии двумерных расчетов в осесимметричной постановке получены результаты по кратерообразованию при взрыве на толстой преграде цилиндрического заряда. В четвертой серии подобных расчетов получены результаты по пробиванию тонких преград. Проведено сопоставление с результатами, полученными для других взрывчатых веществ, в частности для гексогена.

1. Голубев В.К., Клапётке Т.М. Физико-химические и детонационные свойства и взрывное действие новых мощных высокоазотистых взрывчатых

веществ ТКХ-50, МАD-X1 и АРХ. Тезисы докладов Международной конференции "Забабахинские научные чтения". Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. С. 81-82.

## Механизмы и энергетика разложения N-бис-полифункционально замещенных N-нитраминов

*Голубев В.К.*

Университет Людвиг-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Кинетика термического разложения вторичных нитраминов широко изучается и для многих из них экспериментально установлены структурно-кинетические законы разложения и определены соответствующие кинетические параметры [1]. В данной работе приводятся расчетные результаты по определению механизмов и энергетике разложения молекул нескольких N-бис-полифункционально замещенных N-нитраминов, для которых имеются соответствующие экспериментальные результаты. Рассмотрены нитрамины, имеющие общую формулу R-N(NO<sub>2</sub>)-R, где R – это 3-NO<sub>2</sub>-триазол-1-ил-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>3</sub>-тетразол-2-ил-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>N(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>-триазол-1-ил-CH<sub>2</sub>, 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>3</sub>-тетразол-2-ил-CH<sub>2</sub>, ферроценил-CH<sub>2</sub>, 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-6-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> и 5-O<sub>2</sub>NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-тетразол-2-ил-CH<sub>2</sub>. В проведенных для этих нитраминов экспериментах ставилась задача определения влияния природы заместителя на скорость разложения и энергию активации реакции. Расчеты проводились с использованием программы Gaussian 09. Электронная структура всех молекул рассчитывалась с помощью метода теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP. В качестве основного базисного набора электронных функций использовался базисный набор 6-31+G(d). При рассмотрении стационарных состояний молекул учитывались поправки на энергию нулевых колебаний. Для молекул, имеющих несколько конформационных стационарных состояний с близкими значениями энергии, при рассмотрении процесса разложения использовался наиболее стабильный конформер. В качестве возможных первичных механизмов разложения рассматривались, прежде всего, разрывы N-NO<sub>2</sub>, C-NO<sub>2</sub> и O-NO<sub>2</sub> связей. Определялись энергии диссоциации и строились кривые потенциальной энергии при растяжении указанных связей. Дополнительно рассматривались возможное влияние на энергетiku разложения разрыва других связей и изомеризации молекул. Полученные в результате выполненных расчетов значения энергии разложения хорошо согласуются с экспериментальными значениями энергии активации процесса термического разложения для всех указанных и некоторых дополнительно рассмотренных вторичных нитраминов.

1. Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. Thermal decomposition of N-bis-polyfunctionally substituted N-nitramines. Proceedings of 17th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice: University of Pardubice, 2014. P. 799-803.

## **Квантово-химический расчет спектральных параметров комплексов меди как метод определения их состава и строения**

*Голубева Е.Н.<sup>1</sup>, Громов О.И.<sup>1</sup>, Жидомиров Г.М.<sup>1,2</sup>*

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИК СО РАН, Новосибирск

Знание состава и строения интермедиатов различных реакций дает возможность установления их детального механизма. В то же время применение рентгеновской дифракции и EXAFS для установления структуры интермедиатов ограничено коротким временем их жизни и низкой концентрацией. Гораздо проще получить их спектральные данные (энергии электронных и колебательных переходов, параметры спин-гамильтониана). Развитие современных квантово-химических методов, позволяющих с высокой точностью рассчитывать спектральные параметры сравнительно больших органических и металлоорганических частиц, дает возможность использовать их для установления структурных характеристик интермедиатов.

В данной работе на примере комплексов меди реализованы подходы, позволившие установить состав новых Cu(II) органических интермедиатов путем расчетов на основе теории функционала плотности. Так, с использованием матричной изоляции нами были получены значения g-тензора и тензора сверхтонкой структуры медьсодержащих продуктов фотолиза тетрахлокоупратов четвертичного аммония, а также электронные спектры [1]. Далее был выбран ряд модельных структур этих продуктов. Для этих структур была проведена оптимизация геометрии (UPBE/6-311G++(3df,3pd)), были рассчитаны параметры спин-гамильтониана (UB(38HF)P86/CP(PPP)/IGLO-III/IGLO-II/COSMO) [2] и электронные спектры поглощения (B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP/COSMO). Оказалось, что согласие этих характеристик с экспериментальными данными достигается лишь в случае двух комплексов  $\text{CuCl}_2\text{R}'$  и  $\text{CuCl}_3\text{R}'$ , где  $\text{R}'$ -алкильный фрагмент, образованный катионом четвертичного аммония. С использованием теории натуральных связевых орбиталей было показано, что эти соединения включают  $\sigma$ -связь Cu(II)-C(sp<sup>3</sup>). На основании этих данных была построена схема фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония.

Таким образом, квантово-химические расчеты спектральных параметров могут успешно применяться для установления структуры интермедиатов и механизмов реакций с их участием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-00420.*

1. O.I. Gromov, E.M. Zubanova, E.N. Golubeva, et.al// *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116 N. 47. P. 11581–11585.
- 2, E.N. Golubeva, O.I. Gromov, G.M. Zhidomirov // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V.115. N.28. P.8147–8154.

**Влияние геометрических параметров исходных образцов на процесс «жидкофазного» горения смесей термитного типа в условиях давления газовой среды.**

*Горшков В.А., Милосердов П.А.*  
ИСМАН, г. Черноголовка

Одним из перспективных направлений развития процесса СВС является метод СВС – металлургии, использующий в качестве исходных смесей высокоэкзотермичные системы термитного типа, температура горения которых превышает температуры плавления исходных компонентов и конечных продуктов.

В атмосферных условиях из-за высокой температуры горения происходит кипение реагентов и их диспергирование. Поэтому для подавления разброса и осуществления горения в стационарном режиме процесс осуществляют в замкнутых сосудах (СВС - реакторах) в условиях избыточного давления инертного газа.

Одним из существенных параметров процесса СВС - металлургии, влияющего на все стадии синтеза, является масштабный фактор, а именно, масса и размеры исходных образцов.

В работе исследовано влияние геометрических параметров исходных образцов на процесс автоволнового синтеза на примере горения систем термитного типа ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) x Al x Si под давлением газа.

Исходные смеси помещали в кварцевые стаканчики диаметром 20мм высотой 50мм и сжигали в СВС - реакторе объемом 3л при начальном давлении аргона  $P_{\text{H}}=5\text{МПа}$ .

Показано сильное влияние масштабного фактора ( $M_{\text{см.}}$ ,  $V_{\text{см.}}$ ) на формирование и распространение фронта горения, скорость горения, а также процессы диспергирования и фазоразделения.

Выявлены критические параметры синтеза, при которых прекращается фазоразделение и осуществляется остановка фронта горения. При этом получена «реакционная» ячейка для изучения механизма химического превращения при «жидкофазном» горении.

Определены оптимальные условия по управлению процессом в заданном режиме и получению литых конечных продуктов (бинарных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана) заданного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №13-08-00864

## **Полимерные носители клеточных культур**

*Григорьев Т.Е., Романова И.А., Варганов Р.Д., Тенчурин Т.Х., Родина А.В.,  
Москалева Е.Ю., Чвалун С.Н.*

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

На основе природных и синтетических полимерных материалов были получены материалы с различной морфологией – нетканые, губчатые и пленочные. Проведен анализ адгезии и пролиферации клеточных культур мезенхимальных стволовых клеток.

## Диамagnetизм, индуцированный адсорбцией никеля на углероде

*Данишевский А.М., Рогачев А.Ю.*  
ФТИ им.А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Адсорбция на поверхности твердого тела различных элементов или соединений может приводить к изменению их электрических или магнитных свойств. Многие пористые системы имеют очень большую удельную поверхность и поэтому для них это особенно актуально. Нанопористый углерод (НПУ),готавливаемый с помощью химической реакции хлорирования из различных карбидов [2], является одним из типов активированного углерода. Он, как правило, имеет относительно узкое распределение размеров микропор и достаточно малый объем мезо и макропор. При этом удельная поверхность материала находится обычно в диапазоне  $(1,0-1,5) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Поэтому введение в поры НПУ сторонних элементов позволяет изучать различные виды адсорбционных взаимодействий.

В настоящей работе изучался магнетизм в порошкообразных образцах НПУ, приготовленных из поликристаллов SiC, Mo<sub>2</sub>C, имеющих различные размеры микропор в диапазоне 0,7-2,5 нм, а также в тех же порошках с введенными в них Ni кластерами. Все измеренные образцы НПУ имели диамagnetные характеристики.

Экспериментальные зависимости магнитного момента (M) образцов НПУ, приведенных к его массам, вычитались из аналогичных, приведенных к массам образцов НПУ:Ni, и разностные зависимости от поля аппроксимировались функцией:  $[(M_{C:Ni}/m_{C:Ni}) - (M_C/m_C)] = A_1 * L(A_2 * H) + A_3 * H$  (1), где  $L(A_2 * H)$  – функция Ланжевена. Введение в (1) линейного по полю члена делалось, исходя из возможного окисления части атомов Ni и образования антиферромагнитного NiO. Большинство металлических кластеров в микропорах НПУ группируется в виде сферических скоплений с размерами порядка 10-20 nm. Вследствие этого полученные зависимости  $M_{Ni}(H)$  характерны для суперпарамагнитных кластеров.

В зависимости от размеров микропор НПУ и числа циклов введения кластеров Ni линейный член в аппроксимации (1) оказывался положительным или отрицательным. В последнем случае можно говорить об увеличении диамagnetной восприимчивости при адсорбции Ni.

Диамagnetная восприимчивость определяется в основном внешними электронами в атомах вещества:  $\chi_{diam} \sim \sum (r_i)^2$ , где  $r_i$  – расстояние от электрона до ядра атома. При адсорбции металла на стенках пор НПУ электроны d-оболочки Ni атомов взаимодействуют с 2s и 2p электронами атомов углерода. Благодаря этому заметно изменяется пространственное распределение электронной плотности в углероде у поверхности пор, содержащих Ni кластеры, что и является причиной наблюдаемого увеличения диамagnetной восприимчивости.



## Промежуточные продукты системы Fe-Co-Ni при разных условиях их формирования

*Датий К.А.<sup>1,2</sup>, Захаров Ю.А.<sup>1,2</sup>, Пугачев В.М.<sup>1</sup>*

1. КемГУ, Кемерово
2. ИУХМ СО РАН, Кемерово

Массивные сплавы Fe-Co-Ni хорошо изучены, комплексные же исследования наноструктурных порошков этой системы, получаемых химическим методом отсутствуют. В то же время наноструктурированные металлические порошки (НМП) системы Fe-Co-Ni весьма интересны как в техническом, так и в научном отношении. Возможности их применения основаны прежде всего на особенностях магнитных свойствах, которые изменяются в широких пределах при варьировании химического и фазового составов НМП, дисперсности и формы слагающих их кристаллитов. Ввиду изложенного наноструктурированная система Fe-Co-Ni была выбрана в качестве объекта исследования и проведено комплексное ее исследование.

Изучены фазовые составы, формо-размерные характеристики частиц, химический состав и термостимулируемые процессы на их поверхности, магнитные свойства системы, а также распределение элементов по глубине частиц. Предложена вероятная схема протекания основной реакции получения при восстановлении гидразингидратом в щелочной среде смесей водных растворов солей металлов. Для уточнения схемы синтеза получали промежуточные продукты (гидроксиды металлов), при их совместном и раздельном осаждении.

Из анализа полученных дифрактограмм видно, что при совместном осаждении формируются смешанные гидроксиды без признаков оксидных фаз; при раздельном осаждении - присутствуют рефлексы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (45 и 55°) и гидроксиды не являются смешанными, а представляют собой оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ).

Серия проведенных экспериментов была направлена на уточнение возможности получения твердых растворов из раздельно-осажденных ОГФ. Показана возможность формирования твердого раствора из раздельно осажденных гидроксидов. Отсутствие оксидно-гидроксидных фаз говорит о рентгенографической чистоте получаемого металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол\_a\_№ 14-03-31648 и Министерства образования и науки РФ госзадание № 2014/64.

## Фотодиссоциация индол-карбоксальдегидов под действием УФ-излучения: экспериментальное и теоретическое исследование

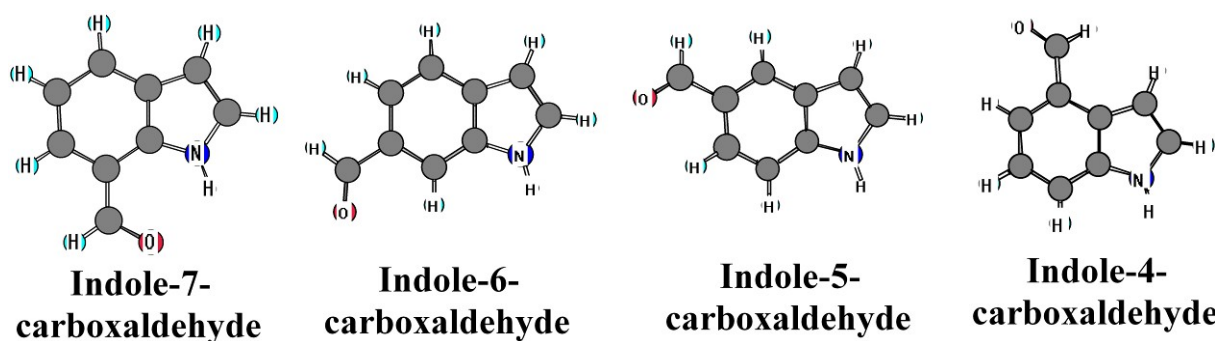
Дьяков Ю.А., Но У.С., Ни С.К.

Inst. of Atomic and Molecular Sciences, Acad. Sinica, Taipei, Taiwan

Работа выполнена в рамках проекта по изучению стабильности биологических молекул под действием неионизирующего УФ-излучения. Существует гипотеза [1-2], что фотостабильность молекул являлась определяющим параметром при выборе состава биологических тканей в ходе эволюции. У большинства биологических молекул наблюдается малое время жизни возбужденных состояний и слабая флюоресценция после поглощения УФ-фотона. Короткие времена жизни и отсутствие флюоресценции обычно являются следствием конического пересечения возбужденного и основного ( $S_0$ ) электронных термов, лежащего ниже энергии возбуждающего фотона. При таком пересечении энергия электронного возбуждения неадиабатически трансформируется в тепловую (колебательную) энергию основного состояния.

В данной работе экспериментально и теоретически исследованы процессы фотодиссоциации изомеров индол-карбоксальдегида с различным расположением СОН-группы. Эксперимент проводился в молекулярных пучках с длиной волны возбуждающего лазера 193 нм. Результаты эксперимента сравнивались с возможными путями реакций, рассчитанными с помощью квантово-химических методов. Исследовалась структура ППЭ возбужденных электронных уровней.

Было обнаружено подавление канала отрыва атома водорода в индол-7-карбоксальдегиде и протекание реакции в основном электронном состоянии, в то время как для остальных изомеров доминирующими являлись реакции распада в возбужденных состояниях.



### Список литературы

1. Sobolewski A. L., Domcke W. // Chem. Phys. Letters. 1999. V.315. P.2938.
2. Ashfold M.N.R., Cronin B., Devine A.L., Dixon R.N., Nix M. G. D. // Science. 2006. V. 312. P.1637.

## **Превращение моноклинного диоксида циркония в метастабильную тетрагональную модификацию при ударно-волновом воздействии**

*Жуков А.Н., Якушев В.В., Рогачева А.И.*

ИПХФ РАН, Черноголовка

Термодинамически стабильной при нормальных условиях модификацией диоксида циркония является его моноклинная форма – бадделеит ( $m\text{-ZrO}_2$ ). Для  $\text{ZrO}_2$ , кроме бадделеита, известны две высокотемпературные модификации – кубическая ( $c\text{-ZrO}_2$ ) – устойчива при температуре выше  $2300^\circ\text{C}$  и тетрагональная ( $t\text{-ZrO}_2$ ) – устойчива в диапазоне температур  $900 - 2300^\circ\text{C}$ . Существование этих модификаций при комнатной температуре (при обычном давлении) возможно только для стабилизированного специальными примесями (например  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) диоксида циркония, или в случае, если  $\text{ZrO}_2$  представлен наноразмерными частицами. Тетрагональная и кубическая модификации имеют структуру флюорита (тетрагональная – искажённую).

В работе изучено влияние ударно-волнового воздействия на бадделеит. Ударно-волновое воздействие осуществлялось в плоских ампулах сохранения. Давление генерировалось алюминиевым ударником, разогнанным продуктами детонации прессованного гегсогена. Изучаемые вещества помещались в ампулу сохранения, как в чистом виде, так и в смеси с бромидом калия (схема высокотемпературного ударного сжатия [1]). Исследование сохранённых образцов после очистки от бромида калия и примесей проводилось рентгенографически с использованием метода Ритвелда.

Показано, что при высокотемпературном ударно-волновом воздействии на диоксид циркония происходит частичное превращение исходной моноклинной модификации диоксида циркония в тетрагональную высокотемпературную флюоритную модификацию. Кроме того, происходит заметное увеличение микроискажений решётки моноклинной фазы без существенного изменения размеров кристаллитов. Образовавшаяся же тетрагональная фаза диоксида циркония характеризуется весьма небольшими размерами кристаллитов (порядка 20 нм), что и может служить объяснением её устойчивости. В случае нагружения чистого бадделеита (без бромида калия) флюоритная фаза в сохранённых образцах практически отсутствовала.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Вещество при высоких плотностях энергии».

### **Литература**

1. Кудакина В.А., Якушев В.В., Жуков А.Н., Рогачёва А.И. Получение фазы высокого давления нитрида кремния методом высокотемпературного ударного сжатия // Институт проблем химической физики, 2011. Ежегодник. – Черноголовка. Издательство ИПХФ РАН, 2012, с.121-127.

## Волновая функция антиферромагнитного состояния

Загуляев С.Н.

НИИ Физики им.В.А. Фока, СПбГУ, Санкт-Петербург.

Предложен новый метод описания электронной структуры и физических свойств антиферромагнетиков (АФ) в рамках одноконфигурационного приближения. В методе используются только *спин-неполяризованные* чистые спиновые состояния, образующие подпространство *вырожденного* по полному спину  $S$  основного состояния с нулевой проекцией спина  $M=0$  на ось-z. Для  $N$ -электронных многодетерминантных волновых функций, соответствующих основному и низко лежащим возбужденным состояниям антиферромагнетика, был предложен новый анзац:

$$\Psi_{n\kappa SM(\kappa_1 S_1; \kappa_2 S_2)}(x_1, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \mathbf{e}_p (-1)^{\varepsilon_p} \hat{P} \{ F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \eta_{\kappa SM(\kappa_1 S_1; \kappa_2 S_2)}(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \},$$

(1)

где сумма берется по всем перестановкам  $\hat{P}$  электронных переменных ( $x_j \in r_j \sigma_j$ ), а  $\varepsilon_p$  есть четность перестановки. Все  $2^N$  волновые функции вида (1), имеют *общую* пространственную часть  $F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$ , которая соответствует одной *ковалентной* конфигурации ( $n=1$ ) и строится в виде простого произведения из  $N$  *различных* ортонормированных одноэлектронных орбиталей  $\varphi_{q_j}(\mathbf{r}_j)$ , минимизирующих полную энергию. Спиновая часть волновой функции  $\eta_{\kappa SM(\kappa_1 S_1; \kappa_2 S_2)}$  строится так, чтобы быть общей собственной функцией четырех *коммутирующих* операторов: квадрата полного спина  $\hat{S}^2(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$  и его проекции на ось-z  $\hat{S}_z(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ , а также, квадратов операторов полных спинов  $\hat{S}_1^2(\sigma_1, \sigma_3, \dots, \sigma_{N-1})$  и  $\hat{S}_2^2(\sigma_2, \sigma_4, \dots, \sigma_N)$  вложенных антиферромагнитных подрешеток с квантовыми числами  $S_1$  и  $S_2$ . Волновые функции (1) преобразуются по *нестандартному* представлению симметрической группы  $\varepsilon_N$  (группы перестановок), редуцированному на подгруппе  $\{\varepsilon_{N/2} \times \varepsilon_{N/2}\}$ . Среди различных ( $S_i=0, 1, 2, \dots, N/4$ ;  $i=1, 2$ ;) представлений  $\Gamma^{[S_1]} \uparrow \Gamma^{[S_2]}$  подгруппы  $\{\varepsilon_{N/2} \times \varepsilon_{N/2}\}$  всегда найдется представление  $\Gamma^{[N/4]} \uparrow \Gamma^{[N/4]}$  с  $S_1=S_2=N/4$ , в разложении которого на неприводимые части  $\Gamma^{[S]}$ , все неприводимые представления  $\Gamma^{[S]}$  ( $S=0, 1, 2, \dots, N/2$ ;) встречаются по *одному* разу. Базис этого представления образуют  $(N/2+1)^2$  функций  $\Psi_{11SM(1\frac{N}{4}; 1\frac{N}{4})}$ . Найдены общие условия при которых  $(N/2+1)^2$  наинизших состояний спектра АФ преобразуются по представлению  $\Gamma^{[N/4]} \uparrow \Gamma^{[N/4]}$ . В частности,  $(N/2+1)$  состояний со всеми  $S=0, 1, 2, \dots, N/2$  и  $M=0$  принадлежат вырожденному основному состоянию;  $N$  состояний со спинами  $S=1, 2, \dots, N/2$  и проекциями  $M=\pm 1$  принадлежат первому низко лежащему возбужденному уровню;  $(N-2)$  состояний со спинами  $S=2, \dots, N/2$  и проекциями  $M=\pm 2$  принадлежат второму низко лежащему возбужденному уровню; и т.д. Последний уровень группы низко лежащих возбужденных состояний двухкратно вырожден по проекции  $M=\pm N/2$  и соответствует максимальному

полному спину  $S=N/2$ . Вышележащие возбужденные состояния преобразуются по остальным представлениям  $\Gamma^{[S_1]} \Gamma^{[S_2]}$ , для которых  $S_1$  и/или  $S_2 < N/4$  и любыми  $M$ .

Построен модельный гамильтониан  $\hat{H}(x_1, \dots, x_N)$  имеющий требуемый спектр. Он является абелевым сужением на подпространство функций  $\Psi_{11SM(1\frac{N}{4}, 1\frac{N}{4})}$  точного многоэлектронного гамильтониана с релятивистскими поправками на спиновое диполь-дипольное взаимодействие. В отличие от «broken symmetry approach» он коммутирует с операторами  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_1^2$ ,  $\hat{S}_2^2$  и  $\hat{S}_z$ .

Построенные функции (1) были использованы для расчетов основных характеристических свойств АФ. Так было выведено аналитическое выражение для интерференционной функции АФ кристалла при упругом спиновом магнитном рассеянии нейтронов на АФ мишени [1]. Типичные АФ температурные зависимости спиновой восприимчивости и удельной теплоемкости также были получены. В отличие от стандартной модели Нееля, для локальной намагниченности  $\hat{M}(x_1, \dots, x_N | \mathbf{R}) = g\mu_B \mathbf{e}_{j=1}^N \hat{s}(\sigma_j) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{R})$  волновые функции основного АФ состояния с  $M=0$  дают нулевое среднее значение  $\mathbf{M}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_{11S0(1\frac{N}{4}, 1\frac{N}{4})} | \hat{M}(\mathbf{R}) | \Psi_{11S0(1\frac{N}{4}, 1\frac{N}{4})} \rangle = 0$  в любой точке  $\mathbf{R}$  системы. Это полностью согласуется с теоремой о равенстве редуцированных матриц плотности для спина вверх и спина вниз:  $\rho_0^\alpha(\mathbf{R} | \mathbf{R}') \in \rho_0^\beta(\mathbf{R} | \mathbf{R}')$  в состояниях с нулевой проекцией полного спина [2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-01138).

Литература:

- [1] Zagoulaev S.N., Int.J.Quant.Chem., **111**, 2579, (2011);
- [2] Abarenkov I.V., Zagoulaev S.N., Int.J.Quant.Chem., **108**, 2657, (2008).

## **Влияние состояния и распределения ионов меди в Cu/ZSM-5 на каталитические свойства в реакции селективного восстановления NO пропаном**

*Зенковец Г.А., Шутилов Р.А., Гаврилов В.Ю.*  
ИК СО РАН, Новосибирск

Задача нейтрализации выбросов NO имеет важное значение для сохранения безопасной жизнедеятельности человека. Эффективным методом очистки газовых выбросов от оксида азота является селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO до N<sub>2</sub> углеводородами, в частности, пропаном, на катализаторах Cu/ZSM-5. Исследования физико-химических и каталитических свойств катализаторов Cu/ZSM-5 в данном процессе проводятся весьма интенсивно, однако пока не достигнуты их оптимальные характеристики. В связи с этим, исследования, направленные на увеличение эффективности данных катализаторов являются весьма актуальными.

Факторами, определяющими каталитические свойства катализаторов Cu/ZSM-5, являются состояние ионов меди и их локализация в структуре цеолита. В представленной работе рассмотрены методы регулирования состояния и локализации ионов меди в структуре Cu/ZSM-5 и их взаимосвязь с каталитическими свойствами в реакции СКВ NO пропаном.

Катализаторы Cu/ZSM-5 получали методами ионного обмена и пропитки с использованием синтезированных прекурсоров, содержащих комплексные ассоциаты ионов меди со слабым (KM-I) и сильным (KM-III) обменным взаимодействием. Адсорбционные методы с использованием адсорбции N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, ИКС, ЭПР, ЭСДО, H<sub>2</sub>-ТПВ были использованы для исследования физико-химических свойств полученных катализаторов.

Показано, что независимо от способа получения локализация ионных форм меди в Cu/ZSM-5 происходит преимущественно на поверхности кристаллов цеолита без заметного изменения объема микропор. Наиболее дисперсные кластеры оксидных форм меди образуются при ионном обмене с KM-I, а наиболее крупные – при синтезе методом пропитки с использованием KM-III.

Сопоставление физико-химических и каталитических свойств полученных катализаторов Cu/ZSM-5, показывает, что наибольшей активностью обладают образцы, приготовленные методом ионного обмена с использованием KM-I. Это обусловлено формированием оксидных кластеров ионов Cu<sup>2+</sup> оптимального размера, в которых достигается высокая степень использования активного компонента и оптимальная для данного процесса ковалентность связи медь–кислород.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-03-31372).

## Экспериментальное исследование распространения ударной волны в гелии, разбавленном Хе

*Зиборов В.С.<sup>1</sup>, Галиуллин Р.А.<sup>2</sup>, Ефремов В.П.<sup>1</sup>, Фортков В.Е.<sup>1</sup>, Шумова В.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ОИВТ РАН, Москва

<sup>2</sup>ООО «РезонансЪ», Москва

Методами многоканальной эмиссионной спектроскопии и лазерным шпирен методом выполнено ударно-трубное исследование распространения УВ в лёгком газе, содержащем малую примесь тяжёлого. Обнаружено излучение Хе при числах Маха  $M < 2.8$ , получена зависимость профиля плотности фронта УВ от концентрации тяжёлого газа.

Распространение ударных волн в высокочистом гелии с малой добавкой ксенона (0.1 – 1.3)% исследовано в диапазоне чисел Маха  $M=(2.4 – 3.3)$  методом многоканальной эмиссионной спектроскопии и лазерным шпирен методом. Генератором УВ служила высоковакуумная ударная труба «Яшма», позволяющая обеспечить соотношение концентрации малого компонента смеси и концентрации паразитных примесей более 200.

Лазерный шпирен метод обеспечивал пространственное разрешение 20 мкм при временном разрешении выше 2 нс.

Обнаружено, что временные профили плотности во фронте УВ зависят от концентрации тяжёлого компонента Хе.

Измерены спектры излучения ударной волны в диапазоне от 200 до 650 нм. Установлено, что излучение исходит из узкой зоны вблизи наибольшего градиента плотности. Обнаружено, что спектры детектируемы даже в относительно слабых режимах ( $T_{\text{равновесная}} \sim 1000\text{К}$ ,  $P_{\text{равновесная}} \sim 1 \text{ атм.}$ )

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 12-08-01266-а и Программы Президиума РАН.

## Частицы дисперсной фазы в растворах хиральных гелаторов

Зленко Д.В.<sup>1</sup>, Стовбун С.В.<sup>2</sup>

1. Кафедра биофизики биологического ф-та МГУ, Москва.
2. Институт Химической Физики РАН, Москва.

Гелеобразование в разбавленных растворах низкомолекулярных хиральных веществ невозможно объяснить формированием непрерывного перколяционного кластера. Поэтому решётка таких гелей формируется изолированными анизометричными элементами, что можно рассматривать как процесс самоорганизации. Примером этого явления является образование струн в растворах N-трифторацетилованных аминокспиртов (ТФААС [1]).

Экспериментально в растворах ТФААС наблюдается дисперсная фаза с размером частиц от 10 до 100 нм. Методами молекулярной динамики был проанализирован процесс формирования этих частиц, предшествующий образованию струн. Модельные частицы состояли из 7-13 молекул ТФААС (5–7 нм) и были устойчивы (время жизни ~10 нс).

Высокая подвижность молекул внутри частиц позволяет рассматривать их как капли жидкости. В структуре капель можно выделить ядро и периферию. Анализ плотности периферии капли показал, что их поверхность имеет фрактальную размерность ~1.5, что топологически соответствует пучку расходящихся ветвящихся лучей. Это в точности совпадает с топологией пучков струн. Таким образом, наблюдается фрактальное самоподобие агрегатов ТФААС на всех масштабах от нм до мкм.

Расчёты указывают на ведущую роль дипольного момента молекул ТФААС в их взаимодействии. Зависимость энергии дисперсионных взаимодействий молекул от угла между их дипольными моментами имеет минимум, соответствующий антиколинearной ориентации диполей. Следовательно диполь-дипольное взаимодействие позволяет молекулам оптимально сориентироваться в пространстве до контакта.

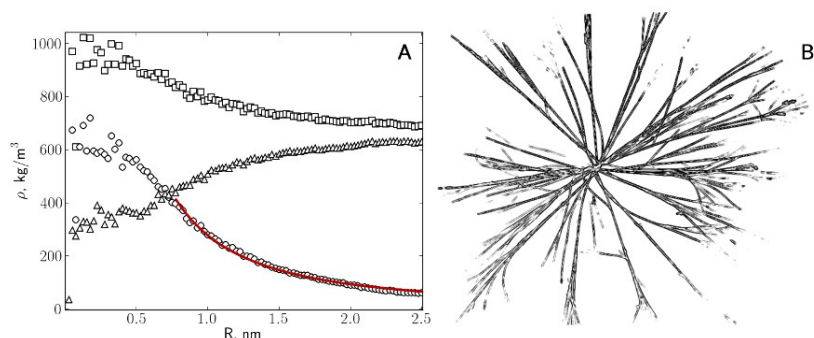


Рис. 1. А. Зависимость плотности капли от расстояния до её центра (○ – ТФААС, Δ – растворитель, □ – общая). Линия – степенная аппроксимация плотности ТФААС. В. Пучок струн под микроскопом.

1. Kostyanovsky R.G. et. al. Mendeleev Commun. 15(4): 140–141. 2005.



## Влияние магнитного поля на квантовые выходы флуоресценции эксиплексов и флуорофоров

Иванов А.И., Феськов С.В.  
ВолГУ, Волгоград

В формирующих эксиплексы донорно-акцепторных системах фотовозбужденное состояние акцептора может тушиться как образованием эксиплексов на контакте донора и акцептора, сопровождающееся обратимой диссоциацией в ион-радикальную пару (первая схема Веллера) так и обратимым дистантным переносом электрона с образованием ионной пары, которая может обратимо рекомбинировать с образованием эксиплекса (вторая схема Веллера). В литературе до сих пор дискутируется какая из этих двух схем реализуется в реальных системах.

Влияние магнитного поля на флуоресценцию эксиплексов известно давно и детально исследовано. Убедительно показано, что магниточувствительной стадией является синглет-триплетная эволюция радикальной пары. Недавно было обнаружено и влияние магнитного поля на флуоресценцию предшественника эксиплекса (флуорофор)<sup>1</sup>. В данной работе представлена теория магнитного эффекта в флуоресценции флуорофора и эксиплекса для обеих веллеровских схем. Кинетика рассматриваемых реакций описывается в рамках интегральной теории, которая в отличие от дифференциальных теорий способна описывать последовательные обратимые реакции. Теория магнитного эффекта для первой схемы была разработана ранее в рамках когерентной (динамика индуцируется сверхтонким взаимодействием) и некогерентной (кинетика описывается в терминах константы скорости) моделей синглет-триплетной эволюции радикальной пары<sup>2,3</sup>.

Исследованы зависимости величины магнитного эффекта от полярности растворителя и его вязкости, а также от кинетических констант и энергетики процессов. Выявлены области параметров, в которых магнитный эффект наблюдаем. Отмечена близость как значений эффектов, так и их зависимостей от параметров для двух схем. Найден единственный параметр – константа скорости ассоциации радикальной пары в эксиплексе, зависимость эффекта от которой противоположенная в первой и второй схемах.

### Литература

1. Kattnig D.R., Rosspeintner A., Grampp G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 3446.
2. Dodin D. V., Ivanov A. I., Burshtein A. I. *J. Chem. Phys.* 2012, **137**, 024511.
3. Dodin D. V., Ivanov A. I., Burshtein A. I. *J. Chem. Phys.* 2013, **138**, 124102.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 14-03-00261 и № 13-03-97062.

## **Синтез, свойства, а также способы оценки эффективности и безопасности инъекционных препаратов для лечения остеоартритов.**

*Иванов П.Л.*

АНО МНИЦИТ «МАРТИНЕКС»

В последние годы в артрологии на смену терапии, действующей на симптомы болезней («симптом-модифицирующей терапии») формируется концепция «болезнь-модифицирующей терапии». Эта тенденция связана с появлением лекарственных средств, которые не только купируют симптомы болезни, но и способны замедлять ее прогрессирование, а при определенных условиях и восстанавливать структуру тканей. Лекарственные препараты, обладающие структурно-модифицирующими свойствами, создаются чаще всего на основе гиалуроновой кислоты (ГК) и сульфатированных гликозаминогликанов (мукополисахаридов).

В 2017 году в РФ планируется повысить требования к качеству изделий медицинского назначения и приравнять их к лекарственным средствам. В связи с этим, целой отрасли, в том числе и производителям препаратов на основе ГК, приходится осваивать новые способы оценки эффективности и безопасности выпускаемой продукции.

В работе анализируются экспериментальные данные полученного методом твердофазного реакционного смешения комплекса на основе ГК, модифицированной аскорбиновой кислотой (АК), и аминокислотами (лизин, пролин, глицин) предназначенного для лечения и профилактики суставных патологий.

Токсикологические исследования подтвердили безопасность препарата. Проведенный анализ влияния препарата на метаболическую активность, выживаемость и распределение по фазам цикла эндотелиоцитов и фибробластов свидетельствует о низкой цитотоксичности препарата по отношению к клеткам двух типов. Специфическое действие препарата, заключающееся в стимулировании пролиферации фибробластов при отсутствии существенного эффекта на эндотелиоциты - позволят более точно управлять процессом регенерации и роста тканей.

Исследование по влиянию препарата на регенеративные процессы суставного хряща после внутрисуставного введения при моделировании патологии у животных показало, что препарат способствует подавлению воспалительных процессов, а также формированию «здорового» коллагена на стадиях синтеза, химической модификации и сборки коллагеновых волокон.

Применение препарата на пациентах приводит к снижению болевого синдрома в пораженном суставе и к объективному улучшению биомеханических показателей функции коленного сустава.

## Диссоциативная адсорбция водорода на кластере Pt<sub>25</sub> в вакууме и его реакции с адсорбированными непредельными альдегидами

Охапкин А.И., Игнатов С.К., Гаждиев О.Б.

ННГУ, г. Нижний Новгород

Катализаторы на основе металлической платины являются сегодня одними из наиболее востребованных катализаторов гидрирования соединений с кратными связями, в том числе процессов селективного восстановления непредельных альдегидов до ненасыщенных спиртов [1]. Ключевыми стадиями каталитических реакций такого типа являются стадии хемосорбции водорода на поверхности Pt и последующего взаимодействия хемосорбированного водорода с альдегидом. Однако экспериментально не всегда возможно провести оценку энергетических и кинетических параметров этих стадий. Для изучения механизма реакции в данной работе были исследованы структурные и термодинамические параметры хемосорбированных и адсорбированных комплексов водорода на кластерах платины Pt<sub>25</sub> с различной мультиплетностью квантово-химическим методом. Расчет проводился с помощью программы Gaussian03 методом DFT (функционал BLYP с псевдопотенциалом CRENBS для Pt и базисным набором 6-31G(d,p) для остальных атомов).

Показано, что при физической адсорбции H<sub>2</sub> энергетически наиболее выгодной является перпендикулярная к слою Pt ориентация молекулы водорода на центральном атоме кластера Pt<sub>25</sub> в квинтетном спиновом состоянии. Энергия этого процесса составляет –3,9 ккал/моль. Горизонтальная ориентация H<sub>2</sub> ( $E_r = -1,6$  ккал/моль) термодинамически менее вероятна. Триплетное возбужденное состояние кластера Pt<sub>25</sub> является квазивырожденным. Изменение спинового состояния кластера платины с  $M_z=5$  до  $M_z=3$  сопровождалось повышением энергии физической адсорбции до –3,0 ккал/моль. Среди хемосорбированных структур преобладали мостиковые водородные комплексы, образованные по типу многоцентровой связи, в частности, с расположением H<sub>2</sub> на атомах Pt двух противоположных сторон квадрата Pt<sub>4</sub>. Энергия хемосорбции при этом равна –8,5 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00585). НОЦ “Современные методы фотохимии, квантовой химии и спектроскопии” ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

1. Loffreda D., Delbecq F., Vign F. and Philippe Sautet // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5279–5282.

## Исследование конверсии адсорбированного на Fe-Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этанола сочетанием методов ТГ/ДСК и ГХ/МС

*Алиева Н.М., Акберли Г.Н., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г.*

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

В настоящей работе метод ТГ/ДСК в сочетании с ГХ/МС использован для исследования механизма конверсии адсорбированного на Fe-Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этанола в углеводороды. За последнее время опубликовано достаточно много работ по конверсии этанола в углеводороды на твердых контактах [1,2]. Поэтому приводимые в настоящей работе данные могут оказаться полезными при подборе катализаторов для этой реакции. Имеющаяся в настоящее время лабораторная техника позволяет провести достаточно прецизионные исследования в этом направлении.

Определен состав газофазных продуктов для образцов Fe-Zr / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием 1÷5 мас.% Fe и Zr с адсорбированным этанолом в режимах изотермического нагрева при температурах 473 и 673 К в среде этанола и термодесорбции адсорбированного этанола от комнатной до 973К со скоростью 10°/мин. Образцы катализаторов, приготовленные методом пропитки оксида алюминия растворами ZrOCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>, были высушены при 393°К и затем прокалены в токе воздуха при 873°К в теч. 6 час. Наноразмерные (8-20 нм) суперпара-, ферро-магнитные FeO<sub>x</sub> и модифицированные цирконием частицы с  $g=2.2-3.2$  были зарегистрированы в спектрах ЭМР. Методами рентгенофазового анализа идентифицированы оксидные фазы активных компонент. Для образцов, содержащих 5 мас.% Fe и 1 мас.% Zr установлено образование фазы магнетита под воздействием этанола при 573 К и ее восстановление до FeO<sub>x</sub>, металлического железа при повышении температуры обработки образцов в среде этанола. Для образцов, обработанных этанолом при 1123К, идентифицируются карбид железа Fe<sub>x</sub>C, металлическое железо, свободный углерод. Под воздействием этанола при 300-350 °С ~5-15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превращается в магнетит, при 600°С - в магнетит (60%), вюстит (30%) и металлическое железо (10%). Термогравиметрический анализ при этом показал образование 50-60 мас.% углерода. Обсуждается зависимость от содержания активных компонент образцов Zr-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состав газофазных продуктов конверсии этанола в углеводороды.

### Литература

- [1] O. Akdim, W. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. van Veen, W. Shen, and C. Mirodatos. Oxidative Steam Reforming of Ethanol: Effect of Metal and Support on Reaction Mechanism.// Top Catal 51 2008: 22–38.
- [2] A.V. Chistyakov, V.Yu. Murzin, M. A. Gubanov, M.V.Tsodikov. Pd-Zn Containing Catalysts for Ethanol Conversion Towards Hydrocarbons// Chemical Engineering Transactions, Vol. 32, 2013, pp.619-624.

## **Механохимический синтез высокодисперсного наноструктурированного гамма-моноалюмината лития для электрохимической энергетики**

*Исупов В.П., Татарина Я.Е., Еремина Н.В.*  
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Высокодисперсный наноструктурированный  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> находит применение в электрохимической энергетике в составе матричного электролита тепловых батарей и топливных элементов. Существующие традиционные методы получения этого материала, основанные на керамическом и золь-гель методах, обладают рядом существенных недостатков, затрудняющих практическое использование высокодисперсного наноструктурированного  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> в этой области техники. Поэтому ведутся поиски по разработке новых, экономически приемлемых и технологически обоснованных методов синтеза этого материала. Одним из перспективных методов является механохимический метод синтеза, основанный на механической активации смеси карбоната лития и гидроксида алюминия в планетарных активаторах с последующей термической обработкой продуктов активации на воздухе [1]. Несмотря на то, что данный метод был реализован не только в лабораторных, но и в укрупненных масштабах [2], механизм формирования высокодисперсного наноструктурированного гамма-моноалюмината до сих пор неясен.

Для решения этой задачи было исследовано влияние свойств исходной шихты, условий механической активации и последующего нагрева на химический, фазовый и дисперсный состав, а также структуру и микроструктуру продуктов механической активации и алюминатов лития, образующихся на этапе термической обработки. На основе полученных данных предложена схема механохимического синтеза высокодисперсного наноструктурированного гамма-моноалюмината лития и высказано предположение о том, что дисперсность  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> определяется дисперсностью гидроксида алюминия, находящегося в механически активированной смеси исходных реагентов.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН №123 и проекта ОХНМ №5.7.8.

### Литература

1. Харламова, О.А., Митрофанова, Р.П., Исупов, В.П. Синтез высокодисперсного  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> с помощью механической активации и отжига. // Неорган. Матер. - 2007. - Т. 43. - № 6. - С. 732-737.
2. Исупов, В.П., Чупахина, Л.Э., Еремина, Н.В. Механохимический синтез высокодисперсного гамма-моноалюмината лития // Химия в интересах устойчивого развития. - 2012. - Т. 20. - № 1. - С. 73-77.

## Исследование взаимодействия $\text{NO}_2$ с модельными образцами Au/C методом РФЭС.

*Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.*  
ИК СО РАН, г. Новосибирск.

Золотые катализаторы демонстрируют высокую активность в ряде окислительных процессов. Тем не менее, считается, что реагент, выступающий окислителем в реакции, без специальной активации газовой фазы (атомизация, свч-разряд), на золоте не адсорбируется. Как следствие, механизм действия золотых катализаторов в настоящий момент является предметом дискуссии. Ранее мы показали, что диоксид азота, получаемый в результате разложения нитрата свинца непосредственно в вакуумной камере РФЭС спектрометра [ 1 ], обладает способностью окислять мелкие частицы платины с образованием смеси оксидов Pt(II) и Pt(IV). В этой работе исследовано воздействие  $\text{NO}_2$ , полученного из такого источника, на модельные образцы, приготовленные вакуумным напылением золота на высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ). В качестве подложки использовалась плоская поверхность ВОПГ, представленная базисной гранью графита (0001) и активированная аргоновым травлением поверхность (ВОПГА), содержащая атомы углерода, обладающие ненасыщенными связями. Оказалось, что частицы золота на плоской поверхности остаются неизменными во всём интервале покрытий. Напротив, на активированной поверхности при дозах напыления менее 0.1 ML в этих условиях наблюдалось частичное окисление золота до состояния Au(III). Эффект максимален при ультрамалой дозе приблизительно 0.005 ML. Данные РФЭС показали, что при напылении на ВОПГА линия Au  $4f_{7/2}$  значительно смещается относительно металла в сторону больших значений энергий связи. Такой результат свидетельствует об образовании связи Au-C. Таким образом, окислению подвергаются атомы золота, химически связанные с поверхностью, тогда как металлическое золото в этих условиях устойчиво. Этот вывод может служить ключом к пониманию механизма действия золотых катализаторов. Можно предположить, что наличие взаимодействия с носителем обеспечивает адсорбцию кислорода на золоте, а, значит, протекание реакции окислительного катализа.

[ 1 ] А. В. Калинкин, А. М. Сорокин, М. Ю. Смирнов, В. И. Бухтияров. Размерный эффект при окислении наночастиц платины на графите диоксидом азота. Исследование методами РФЭС и СТМ. Кинетика и катализ, т. 55, №. 3, (2014), с. 371–378.

## Образование кавитационной шейки при вытяжке полимеров

*Кечекьян А.С.*  
ИСПМ РАН, Москва

Широко известный волновой процесс перехода полимерного материала в ориентированное состояние - шейка, реализуется посредством различных, несмотря на внешнее сходство, механизмов, которые определяются природой возмущения. Так при невысоких скоростях деформации, в практически изотермических условиях, переход в ориентированное состояние протекает через полосы сдвига. При высоких скоростях деформации распространение шейки определяется теплопередачей (т.н. адиабатическая шейка).

В настоящей работе исследуется не описанный ранее тип шейки, развивающейся в ряде полимеров (ПЭТФ, ПА6 и др.) при очень больших скоростях (тысячи мм/мин). Время нахождения материала в переходной зоне  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  с. слишком мало как для достаточной теплопередачи, так и для формирования полос сдвига, что подтверждается РЭМ. Прилегающая к переходной зоне изотропная часть образца в пределах разрешения РЭМ не обнаруживает никаких изменений. Из монолитного изотропного полимера исходит пористый ячеистый материал без заметной фибриллизации, но со значительной молекулярной ориентацией. Значение пористости составляет более 60%. Образующиеся поры имеют размеры (1.5-2) x (4-7) мкм, эллипсоидные по форме, с поперечными перегородками, являются замкнутыми и никогда не выходят на поверхность деформированного образца, поверхностный слой которого остается сплошным. Температура на поверхности деформируемого образца может достигать 150<sup>0</sup>С, но при этом регистрируемое высокое напряжение деформации (~ 40 МПа для ПЭТФ) больше соответствует условиям низкотемпературной вытяжки, в то время как достигаемое высокое ориентационное удлинение образца (x7) соответствует высокой температуре деформации (выше температуры стеклования Tg).

Наиболее вероятным механизмом распространения шейки в описанном случае представляется лучевой разогрев прилегающего к фронту шейки изотропного материала. В пользу этого предположения говорит очень малое время нахождения материала в переходной зоне при очень малой ее протяженности (2-4 мкм).

В таких условиях поры образуются вследствие отрицательного гидростатического давления в зоне перехода при одновременном локальном температурном размягчении полимера, что приводит к возникновению кавитаций.

Наблюдаемая кавитационная шейка является частью более общего процесса автоколебательного распространения шейки.

## Экспериментальное изучение неустойчивости фронта сверхадиабатического горения

*Кислов В.М., Салганский Е.А., Зайченко А.Ю., Глазов С.В.*  
ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка

Фильтрационное горение (ФГ) является одним из перспективных направлений переработки различных твердых топлив. Однако, обладая целым рядом достоинств, оно не лишено и недостатков, среди которых – неустойчивость фронта горения. Особенно сильно неустойчивость фронта горения может проявляться при переходе на масштаб крупных промышленных установок.

Одновременное протекание различных физических и химических процессов при ФГ затрудняет создание адекватной модели для численного исследования неустойчивости фронта горения. На практике эту проблему не рассматривают по существу, решая ее с помощью различных методов стабилизации фронта горения (шуровки, мешалки, особый способ загрузки, форма реактора и пр.).

В настоящей работе рассматривается влияние на устойчивость фронта горения размера частиц и диаметра реактора, а также расхода окислителя. Эксперименты проводили в кварцевых реакторах диаметром 46 и 66 мм. Размер частиц топлива меняли от 1 до 10 мм. Удельный расход воздуха в большинстве экспериментов был 0.2 м/с [ $\text{м}^3/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ ], в отдельных экспериментах его меняли от 0.1 до 0.4 м/с. Воспламенение топлива осуществляли как равномерно по всему сечению реактора, так и у одной из его стенок. Также рассматривался случай распространения волны горения при резкой смене фракционного состава топлива от более крупного к более мелкому и наоборот.

В ходе экспериментов были обнаружены проявления неустойчивости волны горения в виде наклонного фронта и фронта горения с прогаром вдоль стенки реактора.

Установлено, что увеличение расхода окислителя ведет к потере устойчивости фронта, а увеличение диаметра частиц повышает устойчивость. Степень искривления плоского фронта зависит от размеров частиц пористой среды – чем крупнее частицы, тем меньше искривление фронта. Показано, что при ФГ шихты с достаточно крупным размером частиц даже в случае неравномерного воспламенения по сечению реактора формируется устойчивый плоский фронт горения. Резкое изменение размера частиц загруженного топлива в процессе горения приводит к постепенному изменению структуры фронта горения и установлению формы, характерной для горения частиц данного размера.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №26 «Горение и взрыв»*



## Особенности формирования кристаллической структуры алюминида никеля в условиях СВС

*Ковалев И.Д., Пономарев В.И., Ковалев Д.Ю., Коновалихин С.В., Кочетов Н.А.*  
ИСМАН, Черноголовка

Алуминид никеля (NiAl) является конструкционным материалом, обладающим высокими прочностными и упругими свойствами, стойкостью к окислению, в том числе при высоких температурах. Распространенной технологией получения NiAl является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Фазообразование в условиях СВС активно исследуется методом время разрешающей рентгенографии, позволяющим определить закономерности и последовательность образования фаз. С 1981 года известно наблюдаемое при горении смеси Ni+Al эквимольного состава расщепление пика (110) NiAl. Целью данной работы является исследование особенностей процесса формирования алюминида никеля при СВС методом время разрешающей рентгенографии.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию горения образцов Ni+Al различного состава позволили установить закономерности в изменении дифракционной картины и предложить следующее объяснение формирования конечного продукта. Вблизи точки кристаллизации NiAl существует температурная область, в которой образуется праструктура – первичное кристаллическое распределение атомов Ni и Al по фиксированным кристаллографическим позициям в виде [Ni,Al] с ОЦК ячейкой (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 2.95 \text{ \AA}$ ). Эта высокотемпературная фаза [Ni,Al] наследует особенности распределения атомов из расплава, предшествующего кристаллизации. При понижении температуры происходит упорядочение атомов в структуре (переход к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ ). Из-за существования во фронте горения концентрационных и тепловых неоднородностей возможно локальное появление нескольких фаз: стехиометрического алюминида никеля, NiAl с избытком Ni или с избытком Al. Эти фазы будут иметь различные параметры ячейки (атомные радиусы Ni и Al составляют 1.24 и 1.43  $\text{\AA}$  соответственно), что и приводит к расщеплению пиков. При дальнейшем остывании диффузия приводит к одному упорядоченному составу NiAl с постоянным параметром ячейки, который характеризуется одиночным пиком.

Учет структурных особенностей формирования алюминида никеля создает возможность управления структурой и, соответственно, свойствами этого соединения.

## **Измерение зарядового состояния аморфных металлических наноструктур на проводящем носителе.**

*Кожевин В.М.<sup>1</sup>, Явсин Д.А.<sup>1</sup>, Анкудинов А.В.<sup>1</sup>, Ростовщикова Т.Н.<sup>2</sup>,  
Гуревич С.А.<sup>1</sup>*

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

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В экспериментах по формированию и исследованию свойств наноструктур аморфных металлов, было обнаружено, что каталитическая активность этих структур на порядки превышает активность традиционных катализаторов, при этом она чувствительна к плотности наночастиц. Особенно ярко этот эффект проявился при исследовании каталитической активности структур, иммобилизованных на поверхность проводящего носителя, где каталитическая активность, приведённая к единице массы катализатора возрастала при уменьшении плотности наночастиц даже в очень редких структурах. Учитывая, что обмен электронами наночастиц с носителем в таких структурах приводит к зарядке наночастиц, предполагалось, что наиболее вероятной причиной усиления каталитической активности является поляризация молекул в сильных электрических полях генерируемых заряженными частицами. Однако отсутствие экспериментальных данных, позволяющих оценить долю заряженных наночастиц, не позволяло подтвердить достоверность этого предположения.

В данной работе обсуждается разработанная авторами доклада методика определения плотности зарядов в металлических наноструктурах, основанная на измерении вариации потенциала над поверхностью структур, методом Кельвин-зонд микроскопии. Структуры никеля, платины и палладия различной плотности наносились на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Получены зависимости доли заряженных частиц от их поверхностной плотности, что позволило описать зарядовое состояние как очень редких структур, состоящих из отдельных частиц, так и плотных (многослойных) структур. Было показано, что наиболее важным фактором, определяющим зарядовое состояние наноструктур является степень объединения наночастиц в ансамбли. Этот фактор определяет как долю заряженных наночастиц и их ансамблей, так и распределение напряженностей электрических полей, генерируемых в зазорах между частицами и носителем.

В докладе также обсуждаются возможные механизмы влияния зарядового состояния структур на их каталитическую активность.

## **Исследование влияния влажности на закономерности горения и фазовый состав порошковых и гранулированных смесей Ti+0.5C**

*Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г.*  
ИСМАН, Черноголовка

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей Ti+0,5C при различном содержании влаги в исходной смеси как при продуве образца аргоном (спутная фильтрация), так и без продува.

В ходе проведенных исследований было установлено, что добавка влаги (воды) в исходную порошковую смесь состава Ti+0.5C при горении смеси в потоке аргона приводит к сильному уменьшению скоростей горения, но, при этом, не оказывает влияния на фазовый состав продуктов синтеза. В случае, когда синтез проводился без потока газа, то, наоборот, добавка влаги не оказывала влияния на скорости горения, но повлияла на фазовый состав продуктов.

Для гранулированных шихт Ti+0.5C различное содержание влаги в исходной смеси не оказывало влияния ни на скорости горения, ни на фазовый состав продуктов синтеза, из чего можно сделать вывод, что гранулирование нивелирует влияния примесных газов (в данном случае паров воды) на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза.

Также были проведены эксперименты по исследованию влияния различных марок сажи на скорости горения. Скорости горения порошковых смесей из разных марок сажи (П-804 и П-803) без продува аргоном различались в несколько раз (1мм/с и 4 мм/с), в то время как скорость горения гранулированных смесей из этих материалов оставалась постоянной и была равна 8,5 мм/с. Таким образом, грануляция действительно позволяет нивелировать влияние примесного газыделения на скорость фронта горения, и тем самым, позволяет получать одинаковые продукты из шихты различной влажности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ гранта 12-03-00376-а; № 12-08-01161-а)

## Исследование процессов формирования активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов

*Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А.*  
ИК СО РАН, Новосибирск.

Нанесенные титанмагниевого катализаторы (ТМК) состава  $TiCl_4/MgCl_2$  в сочетании с алюминийорганическим соединением (АОС)  $AlR_3$  широко используются в производстве полиолефинов (полиэтилена и полипропилена). Процессы формирования активного компонента ТМК, состав соединений титана, входящих в активные центры (АЦ), а также механизм восстановления  $TiCl_4$  на поверхности активированного носителя  $MgCl_2$  АОС, до сих пор остаются дискуссионными.

Методами ЭПР и хромато-масс-спектрометрии исследовано формирование активного компонента в нанесенных титанмагниевого катализаторах состава  $TiCl_4/MgCl_2$  с различным содержанием титана, в том числе для сверхактивных катализаторов с низким содержанием титана ( $\leq 0.1$  % масс.), имеющих высокую концентрацию активных центров (до 50 % от содержания титана в катализаторе). Методом ЭПР установлено, что в «низкопроцентных» ТМК после взаимодействия с  $AlR_3$  ( $R = AlEt_3, Al(i-Bu)_3, AlMe_3$ ) образуются изолированные соединения  $Ti^{3+}$  (30-70 % от общего содержания титана). Наблюдаются значительные различия между этими катализаторами и обычными ТМК с содержанием титана 1-5 % масс., которые после взаимодействия с  $AlR_3$  дают набор соединений  $Ti(II)$  и  $Ti(III)$  в изолированных и ассоциированных формах. Найдена корреляция между каталитической активностью в полимеризации этилена и содержанием изолированных соединений  $Ti^{3+}$  в катализаторах восстановленных АОС. Установлено, что активность ТМК, в первую очередь, обусловлена активными центрами, входящими в состав мономерных соединений  $Ti(III)$ , но небольшая доля АЦ также включена в другие поверхностные соединения титана (увеличение активности на грамм «высокопроцентных» ТМК, уширение молекулярно-массового распределения полиэтилена).

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы органические продукты взаимодействия ТМК с различным содержанием титана с  $AlEt_3$  и  $AlMe_3$ . Основываясь на полученных данных, предложены схемы образования предшественников активных центров в этих катализаторах.

Методом ЭПР было исследовано взаимодействие СО с «низкопроцентными» ТМК, активированными  $AlMe_3$  в присутствии и отсутствие  $\alpha$ -олефинов. Полученные данные свидетельствуют об образовании титан-алкильной связи, которая является предшественником АЦ этих каталитических систем.

## Моделирование эндодральных комплексов актиний-фуллерен при помощи релятивистской теории функционала плотности

Круглов С.А.<sup>1</sup>, Зайцевский А.В.<sup>1,2</sup>, Поляев А.В.<sup>1</sup>, Демидов Ю.А.<sup>2</sup>

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

2. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина

$\text{Ac}^{225}$  является перспективным агентом для альфа-радиоиммунной терапии злокачественных новообразований, так как он обладает периодом полураспада 10 суток и вместе с продуктами распада излучает четыре  $\alpha$ -частицы на атом. Возможным подходом к созданию средств доставки  $\text{Ac}^{225}$  к опухоли является поиск структур на основе его эндодральных комплексов с фуллеренами. Как экспериментальные, так и расчетные данные об этих комплексах минимальны.

В данной работе электронная структура комплексов  $\text{Ac}@C_N$  моделировалась в рамках релятивистской теории функционала плотности [1] с использованием прецизионного двухкомпонентного псевдопотенциала [2] малого (60-электронного) остова атома  $\text{Ac}^{225}$ , обеспечивающих высокую точность описания как скалярных, так и спин-зависимых релятивистских эффектов. Определены равновесные геометрические структуры комплексов, оценены энергии связи  $\text{Ac}@C_N$  и описано перераспределение заряда при их образовании. Исследованы отличия свойств этих комплексов от таковых для относительно хорошо изученных аналогичных комплексов лантана. Исследована возможность использования скалярного релятивистского приближения, значительно упрощающего вычисления (особенно при переходе от теории функционала плотности к более точным методам). Найдены первые потенциалы ионизации комплексов  $\text{La}@C_N$  и  $\text{Ac}@C_N$ , а также их дипольные и магнитные моменты. Результаты расчетов эндофуллеренов с  $\text{Ac}$  могут быть использованы для построения молекулярно-механической модели сложных систем, их включающих, и в других исследованиях с целью разработки радиофармпрепаратов на основе  $\text{Ac}^{225}$ .

Расчёты выполнены на многоцелевом вычислительном комплексе НИЦ «Курчатовский институт».

[1] C. van Wylle, *Z. Phys. Chem.* **224**, 413–426 (2010)

[2] N.S.Mosyagin, A.V.Zaitsevskii, A.V.Titov, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* **1**, (2010)

## Электрохимическое и эпр исследование механизма окисления феназин-ди-N-оксида в присутствии изопропанола на электродах из стеклоуглерода и одностенных углеродных нанотрубок.

*Кулаковская С.И.<sup>1</sup>, Куликов А.В.<sup>1</sup>, Свиридова Л.Н.<sup>2</sup>, Стенина Е.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, г.Черноголовка

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,

Методом циклической вольтамперометрии на электродах из стеклоуглерода (СУ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в растворах 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле изучен механизм окисления феназин-ди-N-оксида, как в отсутствие, так и в присутствии изопропанола. Методом измерения зависимости дифференциальной емкости (С) от потенциала (Е) выполнено исследование адсорбции феназин-ди-N-оксида из растворов 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле на ОСУНТ электродах.

На ОСУНТ электроде в отсутствие *i*-PrOH обнаружено увеличение в 3 раза тока окисления PheDNO по сравнению с током окисления ферроцена (репер). Предполагаем, что этот эффект обусловлен адсорбцией PheDNO на поверхности электрода, что приводит к увеличению его поверхностной концентрации и, соответственно, к возрастанию тока окисления PheDNO. Зарегистрированы каталитические токи при окислении PheDNO на СУ и ОСУНТ электродах в присутствии *i*-PrOH. Полученные результаты объяснены E<sub>1</sub>C<sub>1</sub>E<sub>2</sub>C<sub>2</sub> механизмом двухстадийного электродного процесса, характеризующегося каталитическим током, регистрируемым на второй электродной стадии. Предполагается суммарное двухэлектронное каталитическое окисление *i*-PrOH в составе комплекса с катион-радикалом феназин-ди-N-оксида. Показана возможность использования электрода из ОСУНТ в процессах электрокаталитического окисления органических соединений в присутствии электрохимически генерируемого катион-радикала феназин-ди-N-оксида.

## Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров на основе кристаллизующегося поли-L-лактида и полиэтиленоксида

Кулебякина А.И.<sup>1</sup>, Козлова Е.В.<sup>1,2</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1</sup>

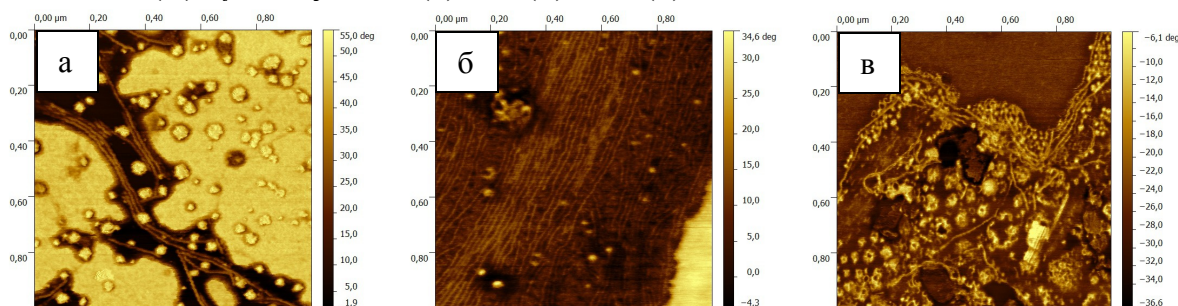
1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИСПМ РАН, Москва

Амфифильные блок-сополимеры самоорганизуются, как в водном растворе, так и в тонких поверхностных слоях с образованием различных структур: сфер, стержней, ламелей, в зависимости от среды и гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекулы. Исследование самоорганизации блок-сополимеров поли-L-лактида (П(L)Л) и полиэтиленоксида (ПЭО) показало, что кристаллизация блоков позволяет получать структуры более сложной морфологии.

В работе были использованы ди- и триблок-сополимеры составом П(L)Л<sub>x</sub>-ПЭО<sub>113</sub> (x = 64, 166, 418) и П(L)Л<sub>y</sub>-ПЭО<sub>113</sub>-П(L)Л<sub>y</sub> (y = 30, 52, 120)\*. Водные дисперсии блок-сополимеров были приготовлены путем постепенной замены неселективного растворителя ТГФ на воду методом диализа. Тонкие пленки на поверхности были получены нанесением водного раствора блок-сополимеров на поверхность слюды и высушиванием ее на воздухе при температуре 4°C.

В водном растворе образуются «ламеллярные» мицеллы, представляющие собой дискообразное кристаллическое ядро, окруженное ПЭО короной [1]. Причем в случае триблок-сополимеров цепи ПЭО изгибаются, образуя петли, так называемых, «flower-like» мицелл [1]. С увеличением длины гидрофобного блока критическая концентрация мицеллообразования и гидродинамический радиус мицелл уменьшаются. Зета-потенциал мицелл слабо отрицательный, что связано с наличием карбоксильных групп на поверхности ядра.

На поверхности слюды наблюдаются сферические частицы, «ленты» и ромбовидные кристаллы, размеры которых определяются строением сополимеров и условиями приготовления образцов. На рисунке представлены АСМ-изображения образцов триблок-сополимеров П(L)Л<sub>y</sub>-ПЭО<sub>113</sub>-П(L)Л<sub>y</sub>, где y = 30 (а), 52 (б), 120(в).



\* Образцы были синтезированы к.х.н. Истратовым В.В. (ИНЭОС РАН, Москва).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1450.2013.3.

1. Agrawal S.K., Sanabria-DeLong N., Tew G.N., Bhatia S.R.// *Macromolecules*. 2008. 41. 1774-1784.

## **Эффективное повышение взаимной комплементарности полимерных волокон и терморезактивных связующих как результат их одновременной модификации заряженными высокодисперсными частицами алмазной шихты**

*Куркин Т.С.<sup>1</sup>, Тикунова Е.П.<sup>1</sup>, Кечекьян А.С.<sup>1</sup>, Долматов В.Ю.<sup>2</sup>, Озерин А.Н.<sup>1</sup>*

1. ИСПМ, Москва

2. ЗАО «Алмазный центр», Санкт-Петербург

В работе рассматриваются результаты, полученные в ходе продолжения цикла работ по исследованию микроструктурных механизмов адгезионной прочности и устойчивости к разрушению межфазного интерфейса в системах «полимерное волокно – терморезактивное связующее», наполненных высокодисперсными наноразмерными частицами алмазной шихты (АШ). Структура функциональной поверхности частиц АШ является «живой», то есть содержит большое количество разнообразных функциональных групп, что открывает возможность их модификации для обеспечения «комплементарности» с тем или иным компонентом композиционного материала (волокном или связующим).

Ранее было обнаружено, что наиболее ярко выраженный эффект усиления адгезионной прочности между волокном и связующим наблюдается в случае, если волокно и связующее модифицированы АШ с различным знаком поверхностного заряда. Так, для систем, в которых эпоксидная матрица была модифицирована 0.05% масс. АШ с отрицательным знаком поверхностного заряда, наблюдалось почти трехкратное увеличение адгезионной прочности к волокну из поливинилового спирта (ПВС), содержащему 1 % об. положительно заряженной АШ. В настоящем цикле исследований было показано, что этот эффект проявляется вне зависимости от природы терморезактивного связующего, и, по-видимому, не является специфичным для конкретной пары «связующее – волокно». Для дальнейшей проверки этого наблюдения подход к одновременной модификации волокна и связующего был расширен на другие модельные композиционные системы, в которых армирующим компонентом выступают полиакрилонитрильные (ПАН) волокна.

Исследования проводились для связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с различными отвердителями. Контроль дисперсности АШ в ПАН-волокне и в эпоксидном связующем осуществлялся методом малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии.

Авторы выражают благодарность В.Ю.Долматову за предоставленные образцы детонационной алмазной шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00923).



## Определение констант связывания гуминовых кислот с ионами металлов методом абсорбции

*Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У.*  
ИХКГ СОРАН, Новосибирск

Гуминовые вещества (ГВ) и, в частности, гуминовые кислоты ГК играют огромную роль в функционировании экосистем Земли, оказывая физиологическое воздействие на растения и микроорганизмы. ГК выполняют ряд важнейших функций: они сохраняют и накапливают элементы питания живых организмов, связывают в малоподвижные соединения токсичные и радиоактивные элементы, регулируя почвенные процессы и сохраняя природную биоту и растительный покров в неблагоприятных условиях. В основе перечисленных процессов лежат процессы комплексообразования. Изучению процессов комплексообразования гуминовых кислот с металлами посвящено достаточно много работ. Эти работы были выполнены различными физико-химическими методами, однако большинство работ было выполнено флуоресцентным методом. Метод абсорбции для определения возможности взаимодействия (комплексообразования) ГК до настоящего времени систематически вообще не применялся. По-видимому, одной из возможных причин не применения метода абсорбционной спектроскопии для изучения являлось отсутствие характеристических полос в спектрах поглощения исходной ГК. Между тем проявление образования взаимодействия макромолекулы ГК с ионами металлов и, соответственно, возможности образования комплексов, в спектрах поглощения можно ожидать, поскольку при взаимодействии должно происходить изменение электронного состояния хромофоров, которые образуют спектр поглощения. Целью настоящей работы было изучение влияния добавок ионов меди на спектр поглощения стандартного образца ГК в зависимости от величины рН раствора. В качестве образца ГК был использован стандартный образец (Humic Acid Standard IHSS Elliot soil 1S102H) и сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  («ЧДА»). В результате было зарегистрировано образование комплексов молекул гуминовой кислоты ГК с ионом металла ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и установлено, что эффективность комплексообразования растёт с ростом величины рН. Величины весовых коэффициентов поглощения комплексов  $\{\text{ГК}-\text{Cu}^{2+}\}$   $\epsilon_c$  на  $\lambda = 250 \text{ nm}$  для  $[\text{ГК}] = 5 \text{ мг/л}$  составили  $155 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $200 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  соответственно. Полученные величины весовых коэффициентов поглощения в несколько раз больше коэффициентов поглощения свободной формы ГК  $\epsilon_0$ , которая составляла  $46 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

## Пьезопроводимость хиральных углеродных нанотрубок

Лебедева О.С.<sup>1)</sup>, Лебедев Н.Г.<sup>1)</sup>, Ляпкосова И.А.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>ВолГУ, г. Волгоград

<sup>2)</sup>ВолГАУ, г. Волгоград

В работе представлены результаты теоретического исследования влияния разных видов механических деформаций (растяжение, сжатие) на пьезорезистивные характеристики хиральных углеродных нанотрубок (УНТ) [1]. Математическое моделирование электронного спектра деформированных хиральных углеродных нанотрубок осуществлялось путем варьирования длин межатомных связей и валентных углов в выражении для зонной структуры, которое имеет известный вид [1]:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \pm \left\{ 1 + 4 \cos \left( \frac{\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}{2} \right) \cos \left( \frac{\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)}{2} \right) + 4 \cos^2 \left( \frac{\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)}{2} \right) \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где уровень Ферми принят за 0 эВ,  $\gamma_0 = 1.4$  эВ – интеграл перескока (матричный элемент перехода) электрона с одного узла на соседний узел УНТ, оцененный как резонансный параметр квантово-химического полуэмпирического метода MNDO [9];  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – вектора основных трансляций плоской гексагональной решетки с параметрами  $a_1 = a_2 = a = \sqrt{3}R = 2.46$  Э и углом  $\alpha = 60^\circ$ ;  $R$  – межатомное расстояние;  $\mathbf{k}$  – волновой вектор, одна из компонент которого квантуется вдоль периметра нанотрубки, определяемого хиральным вектором  $\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$ , а вторая непрерывна вдоль оси трубки.

Рассчитана основная характеристика пьезорезистивного эффекта – компоненты тензора эластопроводимости [2], исследована ее зависимость от геометрических характеристик УНТ. Для тензора проводимости использовалась формула Кубо-Гринвуда [3].

Показано, что под влиянием деформации сжатия (растяжения) происходит уменьшение (увеличение) ширины запрещенной щели у полупроводниковых хиральных углеродных нанотрубок, что увеличивает (уменьшает) их удельную проводимость, а, следовательно, и продольную компоненту тензора эластопроводимости. Металлические хиральные УНТ проявляют такую же зависимость пьезопроводящих характеристик от типа деформации и диаметра, что и металлические кресельные нанотрубки.

1. Дьячков, П.Н.. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. – 488 с.
2. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
3. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 4: Квантовая статистика. Москва: КомКнига, 2005. 352 с.

## Надмолекулярная фотохимия тетрапирролов

*Лобанов А.В.*  
ИХФ РАН, Москва

Комплексы тетрапирролов с  $d^0$ - и  $d^{10}$ -элементами (МТР, где М = Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb) обладают редкими долгоживущими (0.2-1 мс) триплетными возбужденными состояниями и поглощением в области прозрачности биотканей. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО МТР, как показывают квантовохимические расчеты, локализованы на макрогетероциклическом лиганде и не затрагивают центральный ион металла, что делает невозможным обменное взаимодействие  $d$ -электронов металла и  $\pi$ -электронов фоточувствительного лиганда и дезактивацию возбужденных состояний. Это означает, что: 1) МТР термодинамически фотоустойчивы, поскольку поглощение света вызывает только переходы чисто электронной природы, но не диссоциативные внутримолекулярные переносы заряда лиганд-металл; 2) МТР обладают высокой реакционной способностью при фотовозбуждении, но инертны в отсутствие освещения, что делает свет фактором индуцирования химической активности; 3) для  $d^0$ - и  $d^{10}$ -металлокомплексов характерно образование долгоживущих триплетных возбужденных состояний с высоким квантовым выходом; 4) энергетические параметры в спектральных свойствах (ширина энергетической щели НСМО-ВЗМО) будут чувствительны лишь к координационным взаимодействиям с участием лиганда, но не металла, что позволяет различать эти взаимодействия; 5) межмолекулярная ассоциация МТР, затрагивающая  $\pi$ -системы макроцикла, будет существенно влиять на фотофизические свойства МТР.

Рассмотрена надмолекулярная фотохимия МТР в зависимости от способа их агрегации и координационного взаимодействия в супрамолекулярных комплексах. В кислородсодержащих системах H-агрегаты МТР и двухпалубные бис-фталоцианинаты проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на  $O_2$  с образованием АФК (триплет-триплетный перенос энергии невозможен). Мономеры и J-агрегаты МТР флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием  $^1O_2$ . Конкурирующий перенос электрона в этом случае практически подавлен. J-Агрегаты по фотофизическим свойствам ( $\lambda_{abs}(MTR) = 740-850$  нм,  $\tau(^1MTR) = 0.7$  мс) превосходно соответствуют требованиям к фотосенсибилизаторам. Рассмотрены традиционные и новые приложения фотоактивности и люминесцентных свойств МТР и их ассоциатов.

Выражаем благодарность Совету по грантам Президента РФ, РФФИ, Президиуму РАН и МНТЦ за финансовую поддержку.

# Краунсодержащие стироловые красители с аммонийными заместителями: димеризация и стереоспецифическое [2+2]-фотоциклоприсоединение

Лобова Н.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Дмитриева С.Н.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>2</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

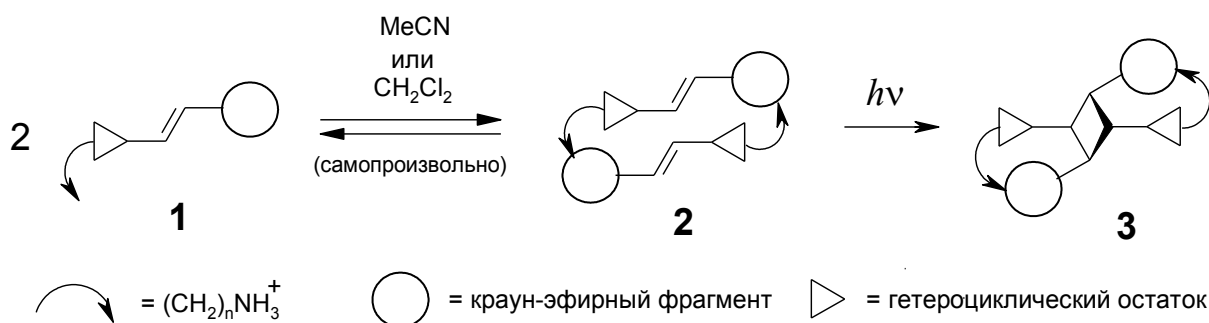
1 ЦФ РАН, Москва

2 ИПХФ РАН, Черноголовка

3 ИОНХ РАН, Москва

Разработан синтез краунсодержащих стироловых красителей **1**, имеющих терминальные группы  $\text{NH}_3^+$  в заместителе при гетероциклическом атоме азота.

В MeCN,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и в твердой фазе красители **1** самопроизвольно собираются в димерные псевдоциклические комплексы **2** по типу «голова-хвосту» вследствие комплексообразования аммонийных групп с фрагментами краун-эфиров. Константы устойчивости комплексов **2** в MeCN- $\text{d}_3$  оценены методом ЯМР  $^1\text{H}$ -титрования ( $\lg K_d$  до 8.2).



Облучение димерных комплексов **2** видимым светом в растворе, пленке или монокристалле приводит к эффективной стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием единственного *rcctt*-изомера производного циклобутана **3**. Возможность и эффективность реакции ФЦП ( $\phi_{\text{ФЦП}}$  до 0.38) определяется природой гетероциклического остатка красителя, длиной аммонийного заместителя, размером и типом краун-эфирного фрагмента. Строение **1-3** установлено с помощью электронной спектроскопии, спектроскопии ЯМР и РСА. Показано, что красители **1** могут быть использованы в системах записи и хранения информации.

## Тонкие взаимодействия регулируют триплетный перенос энергии

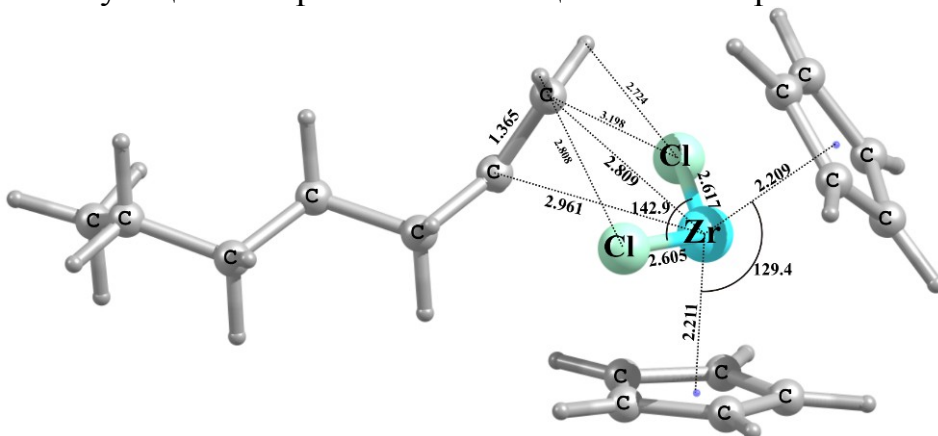
Лукова Г.В.<sup>1</sup>, Милов А.А.<sup>2</sup>

1. ИПХФ РАН г. Черноголовка

2. ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону

Безызлучательный перенос энергии является одним из основных процессов в химических и биологических системах. С целью оптимизации архитектуры молекул, их кластеров и оценки влияния наноразмерных эффектов на фото- и химические процессы нами осуществлена экспериментально-теоретическая оценка влияния слабых координационных взаимодействий (пример на рис. 1) на триплетный перенос энергии в представительных системах: от фосфоресцирующих аминов и металлоценов IV группы (доноры) на олефины (акцепторы).

Квантово-химические расчеты проведены методами *ab initio* MP2(full)/DGDZVP, MP2(fc)/SDD, MP2(full)/6-31G\*\* с помощью программ Gaussian 03 и Gaussian 09. Все системы соответствуют минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии.



## Перспективы импульсной фликкер-шумовой спектроскопии

*Маковийчук М.И.*  
ЯФ ФТИ РАН, Ярославль

Метод импульсной фликкер-шумовой спектроскопии (ИФШС) основан на возможности активации приповерхностных слоев полупроводниковых кристаллов:

- изменением давления в вакуумной камере, где находится исследуемый кристалл (хронометрированный ввод газовой пробы);
- освещением (белым или монохроматическим светом);
- воздействием слабых импульсных магнитных полей (ИМП), приводящих к долговременному немонотонному изменению его структуры и структурнозависимых свойств.

Для анализа процессов адсорбции-десорбции на поверхности газочувствительного слоя полупроводника предложен метод адсорбционно-десорбционной импульсной фликкер-шумовой спектроскопии (АД ИФШС). Для анализа процессов дефектно-примесного взаимодействия в приповерхностных слоях полупроводниковых кристаллов разработан метод дефектно-примесной импульсной фликкер-шумовой спектроскопии (ДП ИФШС).

Уменьшение размеров исследуемых структур увеличивает информативность метода фликкер-шумовой спектроскопии за счет возможности исследования параметров локальных центров в кремнии на основании анализа поведения отдельных лоренцианов при изменении температуры. Этот принцип лежит в основе методов дефектно-примесной и адсорбционно-десорбционной фликкер-шумовой спектроскопии [1].

Обнаруженные магнитопластические эффекты открывают возможность проведения системных исследований воздействия ИМП на дефектную подсистему полупроводниковых кристаллов разработанными методами ИФШС.

### Литература

1.Маковийчук М.И. Фликкер-шумовая спектроскопия. Структурно-неупорядоченные полупроводники. - Саарбрюккен, Германия: Издательский Дом «LAP LAMBERT Academic Publishing», 2013. – 168с.

## **Передача нестационарной ударно-волновой нагрузки через насыпной материал**

*Макимова О.Г., Медведев С.П., Хомик С.В., Сильников М.В.*  
ИХФ РАН, Москва

Для выявления закономерностей процесса передачи нестационарной ударно-волновой нагрузки через насыпной материал выполнено экспериментальное исследование воздействия взрывной волны на коническую полость, заполненную песком. Эксперименты проведены на вертикальной ударной трубе диаметром 54 мм с камерой низкого давления длиной 1,05 м и укороченной камерой высокого давления длиной 0,07 м. Выбранные параметры установки обеспечивали формирование ударных волн взрывного профиля давления (с непрерывно уменьшающимся давлением за фронтом волны) с числом Маха в диапазоне 1,3 – 2. В торце камеры низкого давления ударной трубы помещался усеченный конус с углом у вершины 66°. Глубина слоя песка в конусе варьировалась в диапазоне 0 – 36 мм. Прямые измерения ударно-волновой нагрузки на дно конусообразной вставки проводились с помощью датчика давления Kistler 603В.

Нестационарная ударно-волновая нагрузка формировалась в результате фокусировки ударной волны над поверхностью насыпного слоя. В результате проведенной работы определены области усиления/ослабления ударно-волновой нагрузки в зависимости от интенсивности падающей волны, толщины слоя и диаметра частиц насыпной среды. Предложен новый алгоритм экспериментально-расчетного исследования, представляющий основу методики оценки воздействия ударных (взрывных) волн на объекты сложной формы с покрытиями из различных материалов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №26 «Горение и взрыв» 2013 г.

## $E''$ центры в $\alpha$ -кварце

Машковцев Р.И.<sup>1</sup>, Пан Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИГМ СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Саскачеванский университет, Канада

Три парамагнитных дефекта с  $S=1$  (т.е.  $E''$  центры), связанных с вакансиями атомов кислорода впервые наблюдались почти 50 лет назад, но ЭПР параметры этих центров были определены недавно [1,2]. В последние годы мы наблюдали около 10  $E''$  центров, имеющих похожие черты [3,4]. После облучения образца электронами (3 МэВ,  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>) при 293 К наблюдались  $E''_{1-7}$  центры. При хранении образца при комнатной температуре интенсивность  $E''_{1-5}$  центров уменьшалась, а центры  $E''_{6,7}$  оставались неизменными. При нагреве образца до 100°C сразу после облучения, кроме центров  $E''_{6,7}$  появляется  $E''_8$ .  $E''_{6,7}$  центры отжигаются при 150°C, а  $E''_8$  достигает максимума при 200°C, когда появляется центр  $E''_9$ . Центры  $E''_{8,9}$  отжигаются при 220°C.

Большое разнообразие  $E''$  центров объясняется образованием бирадикалов между двумя взаимодействующими  $E'$  центрами ( $S=1/2$ ), расположенными на различных расстояниях друг от друга.

Центры  $E''_1$  и  $E''_9$  с большими величинами начального расщепления  $D$  имеют сверхтонкие взаимодействия (СТВ) с <sup>29</sup>Si, величина которых примерно в половину меньше величин СТВ (~40 мТ) для  $E'$  центров. Для центров  $E''_{3,7,8}$  с малыми значениями  $D$  величины СТВ примерно равны СТВ для  $E'$  центров. Триpletные состояния, образованные двумя разделенными спинами, характеризуются половинными СТВ, когда обменное взаимодействие между спинами значительно больше величин СТВ. С увеличением расстояния между взаимодействующими  $E'$  центрами обменное взаимодействие уменьшается и становится сравнимым с <sup>29</sup>Si СТВ, в результате СТ линии  $E''$  центров стремятся к позициям характерным для  $E'$  центров. В этом случае становится возможным определение обменных энергий с помощью компьютерной оптимизации спектров ЭПР.

1. Mashkovtsev R.I., Howarth D.F., Weil J.A.: Phys. Rev. B **76**, 214114 (2007)
2. Mashkovtsev R.I., Pan Y.: Phys. Chem. Minerals **38**, 647-654 (2011)
3. Mashkovtsev R.I., Pan Y.: EPL **98**, 56005 (2012)
4. Mashkovtsev R.I., Pan Y. (2013) Nature of paramagnetic defects in  $\alpha$ -quartz: Progresses in the first decade of the 21st century. In: Novak B, Marek P (eds) New Developments in Quartz Research: Varieties, Crystal Chemistry and Uses in Technology. Nova Science Publisher, pp. 65-104.



## **Исследование процесса агломерации бора при горении в энергетических конденсированных системах**

*Мееров Д.Б., Моногаров К.А., Муравьев Н.В., Брагин А.А., Кушнарченко И.В.*  
ИХФ РАН, Москва

Бор является перспективным компонентом энергетических конденсированных систем (ЭКС), так как обладает большой теплотворной способностью (59.0 кДж/г, 137.8 кДж/мл), превышающей эти значения для алюминия (31.0 кДж/г, 83.8 кДж/мл). Однако, наличие на поверхности частиц бора слоя расплавленного оксида, лимитирует доступ кислорода к активному бору, затрудняя процесс горения, а так же способствует агломерации частиц бора. Количество кислорода, необходимое для сгорания частиц бора, приблизительно в 2.5 раза больше, чем для алюминия, поэтому бор предпочтительнее использовать как горючее в прямоточном воздушно-реактивном двигателе.

Целью данного исследования является экспериментальная оценка процесса агломерации и полноты сгорания металлического горючего в составах на основе бора, перхлората аммония и инертного связующего, а также процесса шлакообразования при горении состава в щелевом заряде.

Методом вращающегося барабана отобраны конденсированные продукты сгорания (КПС) при начальном давлении азота 40 атм. Распределение частиц КПС по размеру, морфология их поверхности и шлака определены методом лазерной дифракции и электронной микроскопии. Содержание активного бора в КПС определено химическим методом и подтверждено методом термического анализа (ТГ/ДСК).

В экспериментах, вес КПС составлял ~30% от веса исходного образца, где 26% относится к КПС отобраным из высокотемпературного потока, а 4% к высокопористому шлаку, оставшемуся в щелевом заряде. Отмечено, что составы без связки не образуют шлака, а размер их агломератов на несколько порядков выше, чем у составов со связкой. Исходный порошок аморфного бора содержит 1% оксида бора при среднем размере частиц порядка 1 мкм, тогда как отобраные агломераты содержат 80% В и 20% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> при среднем размере частиц 5 мкм. Движение частиц бора в высокотемпературном потоке продуктов сгорания было зафиксировано с использованием высокоскоростной видеосъемки. После обработки видеоматериала была определена скорость движения частиц бора и их время пребывания в высокотемпературном потоке. Основываясь на экспериментальных данных, предложен физико-химический механизм эволюции частиц бора при горении ЭКС.

## **Биоразлагаемые смеси, полученные *in situ* сополимеризацией полилактида и полиамида-6**

*Мещанкина М.Ю., Кузнецова Я.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н.*  
ИСПМ РАН, г. Москва

В настоящее время масса потока твердых бытовых отходов, поступающих в окружающую среду, составляет около 400 млн. тонн в год. Радикальным решением проблемы полимерного мусора является создание полимерных смесей на основе биоразлагаемых полимеров, таких как полилактид. В связи с тем, что большинство взаимонерастворимых смесей имеют худшие механические свойства по сравнению с исходными полимерами, а их фазовая морфология зависит от предыстории переработки, привлекательной альтернативой простому смешению является реакционная компатибилизация, то есть *in situ* получение сополимеров во время приготовления смеси за счет химического взаимодействия ее компонентов, посредством проведения макромолекулярных реакций на межфазной границе.

Методами непрерывной экстракции в кипящем растворителе, инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии и динамического механического анализа исследованы смеси, полученные *in situ* компатибилизацией полиамида-6 и полилактида. Охарактеризована их фазовая морфология, качественный и количественный состав. Показано, что образование водородных связей приводит к существенному улучшению совместимости компонент смеси. Кроме того, обнаружено образование значительной доли сополимера полиамида-6 и полилактида в результате протекающих трансреакций обмена. Полученные результаты открывают новые возможности для синтеза недорогих биоразлагаемых материалов, обладающих сравнительно высокими механическими и теплофизическими характеристиками.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе УМНИК проект № 72ГУ1/2013 от 26 сентября 2013г.*

## Исследование процесса горения и закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$

*Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И.*  
ФГБУН ИСМАН, Черноголовка.

Для синтеза литых оксидных композиционных материалов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$ ) использовали две схемы химического превращения: 1 – горение с добавлением в исходную смесь оксида циркония и 2 – горение с добавлением в исходную смесь элементного циркония (восстановителя). Во время горения конечные продукты (интерметаллидная и целевая оксидная фазы) получаются в жидкофазном состоянии и после охлаждения и кристаллизации легко отделяются друг от друга.

Для синтеза использовали следующую схему химического превращения:  $\text{M}_1 (\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{Al} = 3\text{CrAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3) + \alpha \text{M}_2 (\text{ZrO}_2)$ , где  $\alpha = (\text{M}_2 / (\text{M}_1 + \text{M}_2)) \times 100\%$ .

Термодинамические расчеты, проведенные по программе «Термо», показали, что при  $\alpha = 0$ , температура горения составляет 3878К, а при увеличении до  $\alpha = 30\%$  - снижается до 3368 К. Понижение температуры горения связано с тем, что оксид циркония не восстанавливается алюминием и ведет себя как инертное вещество. В результате расходуется энергия на его растворение, что приводит к снижению температуры горения. При этом происходит снижение скорости горения и уменьшение прироста давления в реакторе.

Выход оксидной фазы превышает расчетные данные, что объясняется наличием в оксидном слитке недовосстановленного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а по расчету он должен был весь восстановиться.

В оксидном слитке присутствуют включения металлической фазы, что объясняется малым временем «жизни» расплава при сжигании небольших (до 30г) масс исходных смесей. Увеличение содержания «горячей» составляющей ( $\text{CrO}_3 / \text{Al}$ ) и массы смеси (до 1500г) привело к увеличению времени «жизни» расплава и значительному уменьшению содержания металлической фазы в целевом оксидном материале.

В результате проведенных исследований по вариации соотношения алюминия и циркония, повышению температуры горения и массы исходных смесей, подобраны оптимальные условия по управлению процессом горения и синтезом целевого оксидного материала заданного состава и микроструктурой.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № П26 «Исследование влияния термодинамической прочности исходных оксидов на горение и полноту химического превращения смесей термитного типа с конкурирующими химическими реакциями оксидов с Al и Zr».

## **Особенности релаксационного поведения ориентированных полимеров, полученных методом деформирования в металлической матрице**

*Михайлик Е.С., Кечекьян А.С., Куркин Т.С., Озерин А.Н.*  
ИСПМ им. Ениколопова при РАН, Москва

Метод деформирования в металлической матрице позволяет получить степени вытяжки недостижимые путем простого вытягивания (от нуля до естественной степени вытяжки при комнатной температуре). Ранее проводились исследования механических свойств, морфологии и структуры таких «промежуточных» состояний. В настоящей работе проводится исследование релаксационного поведения ориентированных полимеров, полученных таким способом. В частности, получены кривые температурной усадки для образцов ПЭТФ, соответствующих значениям вытяжки 10, 50, 90, 190, 300 %.

Обращает внимание, что с увеличением степени вытяжки уменьшается начало заметной усадки образца. Выявлено, что при вытяжке около 90% наблюдается экстремум абсолютной усадки. Температурный интервал усадки шире у более ориентированных образцов и усадка продолжается выше 100<sup>0</sup>С. Это объясняется, вероятно, ориентационной кристаллизацией полимера, что подтверждается методом рентгеноструктурного анализа. Конечная относительная усадка максимальна (100%) для образцов с невысокой степенью вытяжки, а для деформированных до естественной вытяжки не превышает 25 %. Следует заметить различия релаксационных свойств образцов, в зависимости от вида деформации. Установлено, что при плоскостной деформации температурная усадка достигает порядка 25 %, при одноосной же всего 3-4%.

## **О механизме воспламенения и потухания очагов при горении гомогенных порохов**

*Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.*  
ИХФ РАН, Москва

При горении конденсированных веществ ведущая стадия зависит от давления [1]. К-фаза является ведущей при давлениях ниже 20 атм [2]. В этом режиме в эксперименте наблюдаются неустойчивости горения, проявляющиеся как пульсации давления и температуры. На поверхности пороха могут образовываться очаги воспламенения и потухания, а режимы распространения горения становятся существенно нестационарными и неодномерными.

В литературе причины этих эффектов связываются с гетерогенностью состава вещества или неравномерностью нагрева из-за наличия неоднородностей поверхности. Соответствующие режимы распространения горения получили название дискретных волн горения. В настоящей работе предлагается другой механизм образования очагов, связанный с неустойчивостью одномерной волны горения.

Ранее нами были установлены закономерности воспламенения заостренных тел [3]. Было обнаружено, что время воспламенения клино- и конусообразных выступов на поверхности вещества экспоненциально снижается с уменьшением угла, и достигает значений, сравнимых с временем теплового взрыва. При анализе поведения решения в окрестности очага установлено, что образование очагов эквивалентно переходу от режима вынужденного воспламенения к режиму самовоспламенения [4]. При ведущей роли к-фазы выступ на поверхности вещества с постоянной температурой будет сгорать в режиме теплового взрыва за время, определяемое температурой поверхности горящего пороха и слабо зависящее от начальной температуры пороха.

Роль к-фазы проявляется в том, что в ней аккумулируется тепло, выделяющееся при сгорании очага. При сгорании очага температура локально повышается по сравнению с остальным веществом. Температура и скорость горения в окрестности очага будет выше, пока энергия, выделившаяся при его сгорании, не будет поглощена основной массой пороха. Как показывают расчеты, когда сгоревший очаг потухнет, на его месте образуется впадина на поверхности, которая будет способствовать образованию следующего очага рядом с исходным. Таким образом, образование очагов приводит к пульсирующему режиму горения с чередованием воспламенения, быстрого сгорания и потухания очагов на поверхности пороха, что может приводить к образованию дискретных волн в гомогенных средах.

Эти эффекты невозможно предсказать в рамках линейного приближения при анализе устойчивости фронтов распространения горения.

1. Марголин А.Д. // ДАН СССР, 1961, Т. 141. № 5. С. 1131-1134.
2. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твёрдых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973. — 176 с.
3. Крупкин В. Г., Мохин Г. Н. Зажигание заостренных тел накаливаемой поверхностью постоянной температуры // Горение и взрыв: выпуск 5 / под ред. С. М. Фролова. Москва: Торус-Пресс, 2012. С. 194–198.
4. Крупкин В. Г., Мохин Г. Н. // Хим. физика, 2014, в печати.

## Газофазный окислительный крекинг легких алканов как основа альтернативного GTL-процесса

*Магомедов Р.Н.<sup>1</sup>, Никитин А.В.<sup>2</sup>, Савченко В.И.<sup>1</sup>, Арутюнов В.С.<sup>2</sup>*

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. ИХФ РАН, Москва

Современные промышленные GTL-технологии включают в себя энерго- и капиталоемкие стадии получения синтез-газа и синтеза Фишера-Тропша. В совокупности с чрезвычайно высокими капитальными затратами это делает применение таких технологий экономически оправданными лишь в случае крупномасштабных проектов, не менее сотен миллионов куб. м перерабатываемого газа в год. Поэтому для освоения мало- и среднересурсных месторождений разрабатываются малотоннажные технологии химической конверсии природного газа. Однако большинство из них также основано на его предварительной конверсии в синтез-газ, на которую приходится до 70% затрат на получение конечных продуктов.

В качестве альтернативного малотоннажного GTL-процесса нами предложена технология, основанная на прямой конверсии природного и попутного нефтяного газов в метанол, этилен и СО, с последующим их каталитическим превращением в GTL-продукты.

Проведенные нами исследования окислительного крекинга  $C_2 - C_5$  углеводородов показали, что в этом процессе можно получать парогазовые смеси, в которых суммарный выход этилена и СО превышает 70%. Основными факторами, определяющими соотношение этилена и СО в продуктах реакции, являются температура, время пребывания и исходное соотношение углеводород/кислород. Причем если время пребывания и температура влияют на соотношение этилен : СО за счет перераспределения углерода между продуктами по мере увеличения конверсии реагентов, то исходное соотношение углеводород/кислород является основным параметром, определяющим предельно достижимое соотношение этих продуктов в области глубокой конверсии реагентов.

При окислительном крекинге тяжелых ( $C_2+$ ) компонентов природных газов необходимо учитывать влияние большого избытка метана на процесс. При температурах выше  $\sim 650^\circ C$ , как показали наши исследования, метан ингибирует окислительную конверсию своих гомологов по сравнению с их окислением в инертной газовой среде, что приводит к уменьшению конверсии кислорода и увеличению соотношения этилен : СО в продуктах.

Проведенные исследования показали, что при парциальном окислении легких алканов могут быть получены газовые смеси, содержащие этилен и СО в соотношениях, оптимальных для последующих каталитических процессов.

## Распад тетраоксанов: квантово-химическое исследование механизма реакции

*Овчинников М.Ю., Сафаров Ф.Э., Хурсан С.Л., Шумаев В.Ю.  
ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа*

Повышенный интерес к люминесцентным реакциям на протяжении нескольких десятилетий обусловлен их широким применением в различных областях естественнонаучного знания и производства (химические лазеры, люминесцентные метки, исследование механизмов химических превращений и др.).

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование распада 1,2,4,5-тетраоксанов (рис. 1), индуцированного солями Fe(II) в приближении различных методов теории функционала плотности с использованием диэлектрической континуальной теории для описания неспецифической сольватации.

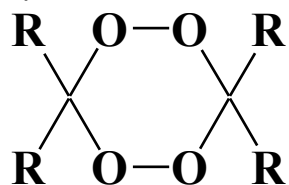


Рис. 1. 1,2,4,5-тетраоксан

Установлено, что распад тетраоксана представляет собой многостадийный процесс, зависящий от участвующего в реакции противоиона Fe(II). На первой стадии происходит координация Fe(II) по пероксидной связи с последующим переходом электрона от железа на разрыхляющую орбиталь связи O-O. Альтернативой названной стадии может служить перенос электрона на тетраоксан путем туннельного эффекта без непосредственного контакта носителя цепи каталитического распада с пероксидом. На второй стадии происходит образование метастабильного соединения, последующая деструкция которого сопровождается образованием триплетно-возбужденного кетона, а также возможного носителя цепи - супероксид-иона. Образование синглетно-возбужденного кислорода в ходе исследуемого процесса согласно предложенному механизму представляется маловероятным, что подтверждено отсутствием соответствующих полос испускания в ИК-области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Аналитическое определение фармакологически перспективных пероксидов и синглетного кислорода методом хемилюминесценции» 14-03-31986.

## **Закономерности образования частиц галогенидов серебра на основе комплексов полиэлектролит – ион серебра в водных растворах.**

*Озерин А.С., Радченко Ф.С., Кротикова О.А., Колесниченко Е.В.*  
ВолГТУ, Волгоград

Комплексы наночастиц твердой фазы с макромолекулами полимеров являются одним из приоритетных направлений исследований в области высокомолекулярных соединений и находят широкое применение как в качестве реагентов, так и в качестве нанокпозиционных материалов [1, 2]. Достаточно подробно изучены закономерности взаимодействий водорастворимых полимеров с наночастицами металлов, золями поликремниевой кислоты и алюмоксановыми частицами [3-5]. Комплексы же водорастворимых полимеров с галогенидами серебра изучены в гораздо меньшей степени. Однако для изучения закономерностей образования комплексов водорастворимых полимеров с наноразмерными частицами галогенидов серебра, представляется необходимым сначала изучить особенности взаимодействия ионов серебра с макромолекулами этих полимеров. В работе рассмотрены закономерности взаимодействия ионов серебра с макромолекулами полиэлектролитов в водных растворах. Определены предельные составы и константы устойчивости комплексов.

При добавлении к полученным поликомплексам йодид ионов или хлорид ионов, происходит образование частиц галогенидов серебра в присутствии макромолекул полиэлектролита, которые уже на начальной стадии стабилизируют растущие частицы. Данным методом были синтезированы частицы галогенидов серебра, с радиусом инерции в интервале от 10 до 20 нм.

Список использованных источников.

- 1 Laine, R. M. Organic Inorganic Hybrid Materials-2000 / R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, E. Giannelis Eds.; // Materials Research Society. – Warrendale, PA. – 2000. – Vol. 628.
- 2 Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М. : КомКнига, 2005. – 352 с.
- 3 Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
- 4 Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема синтетическими полиэлек-тролитами / В. А. Касаикин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1986. – Т. 48. – № 3. – С. 452–460.
- 5 Formation of polymer–colloid complexes of aluminosilicate particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide / I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova, S. S. Radchenko // Colloid & Polymer Science. – 2011. – Vol. 289, No. 11 / July 2011. – P. 1197–1203.



# Структура и электрофизические свойства тонкопленочных нанокомпозитов на основе ароматических полимеров и полупроводниковых наночастиц халькогенидов, синтезированных из газовой фазы

Озерин С.А.  
ИСПМ РАН, Москва

Значительный интерес привлекают к себе материалы, включающие в свой состав полупроводниковые наночастицы. Примером таких материалов являются полимерные нанокомпозиты. Такие нанокомпозиты обладают рядом уникальных свойств, обусловленных не только чрезвычайно малыми размерами полупроводниковых наночастиц, но и особенностями строения полимерной матрицы. Одно из таких свойств состоит в том, что полимерная матрица позволяет организовывать наночастицы в надмолекулярные структуры, что значительно усиливает необычные свойства наночастиц.

Методом совместного осаждения на подложку молекул сульфида свинца или селенида цинка и паров *n*-ксилилена (ПК) из газовой фазы, полученных в результате пиролиза *n*-циклофана, с последующей полимеризацией в твердой фазе, была получена серия нанокомпозитов PbS–поли-*n*-ксилилен (ППК) и ZnSe–ППК с различным содержанием неорганического компонента.

В оптических спектрах поглощения нанокомпозита ППК-PbS можно наблюдать значительный сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область относительно объемного PbS, величина «синего» сдвига составила ~2400 нм. Помимо спектров поглощения были исследованы спектры люминесценции в ближней ИК-области (диапазон 0.8–1.6 мкм). Обнаружена люминесценция наночастиц PbS в данной области. С уменьшением концентрации сульфида свинца наблюдается коротковолновый сдвиг с 1.25 мкм до 1 мкм, величина которого достигает порядка 0.25 мкм (250 нм).

Исследование спектров поглощения чистых пленок ZnSe (без полимерной матрицы), нанесенных на подложку при температуре  $T = 20$  °С, показали, что в области длин волн 600 – 3100 нм оптическая плотность пленок толщиной ~ 200 нм не превышает 0,1, т.е можно предположить, что оптические свойства полученных пленок соответствуют свойствам исходного селенида цинка. Оптическая плотность тонкой пленки композита ППК/ZnSe с аналогичной массой селенида имеет такое же или даже несколько меньшее значение. Однако порог поглощения в коротковолновой области смещается на величину ~20 нм в сторону коротких длин волн.

Установлено, что электропроводность этих пленок в окрестности порога перколяции определяется проводимостью границ полимерная матрица – наночастица сульфида. Методами диэлектрической спектроскопии показано, что температура подложки в ходе формирования пленок ППК определяет величину диэлектрической проницаемости, а также время диэлектрической релаксации полученных покрытий в широком диапазоне температур.

*Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-00286).*

## Разработка наноструктурированных каталитических покрытий на внутренней поверхности капиллярного микрореактора для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов

*Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>, Матус Е.В.<sup>1</sup>, Просвиринов И.П.<sup>1</sup>,  
Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. ИУХМ СО РАН, Кемерово

Объектом исследования являются биметаллические катализаторы PdZn/TiO<sub>2</sub> в виде порошка и покрытий на кварцевых подложках. Цель работы - разработка новых нанодисперсных биметаллических катализаторов на мезопористых покрытиях для микрореакторов селективного гидрирования ацетиленовых спиртов. В процессе работы разрабатывались методы синтеза биметаллических наночастиц PdZn, мезопористого оксида титана, наноструктурированных мезопористых покрытий TiO<sub>2</sub> на кварцевых подложках, катализаторов PdZn/TiO<sub>2</sub> в виде порошка и каталитических покрытий на внутренней поверхности кварцевого капилляра. Физико-химические свойства PdZn наночастиц, PdZn/TiO<sub>2</sub> образцов в виде порошка и покрытия на внутренней поверхности кварцевого капилляра были охарактеризованы комплексом методов - рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, малоугловое рассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрический анализ и низкотемпературная адсорбция азота.

В результате исследования впервые разработан новый подход для управления составом и размером наночастиц, необходимого для структурно-чувствительных реакций [1]. Была получена информация о влиянии условий синтеза на структуру и морфологию коллоидов и предложен механизм контроля размера частиц.

Выявлена взаимосвязь между условиями синтеза PdZn/TiO<sub>2</sub> материалов, их физико-химическими [2] и каталитическими свойствами в реакции селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Главным фактором, определяющим высокую селективность образцов, является использование поливинилпирролидона в качестве стабилизатора наночастиц PdZn. В связи с этим, количество стабилизатора и активация катализатора являются ключевыми параметрами при синтезе катализаторов. Другим важным фактором является средний размер частиц. Катализаторы со средним размером частиц 4.4 нм и узким распределением частиц по размерам были наиболее активны и селективны.

[1]. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Ismagilov Z.R., J. Nanopart. Res. 14 (9) 2012 1089.

[2]. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Ismagilov Z.R., J. Nanopart. Res. 14(9) 2012 1088.

## Пути обеспечения качества нанокomпонентов энергоёмких композитов

*Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Домалега М.Г., Тихомирова М.А.*

ВА РВСН имени Петра Великого, г. Москва

Одной из важнейших задач отечественных исследований в области специальной технической химии является поиск и разработка путей повышения эффективности применения нанокomпонентов (НК) в энергоёмких композитах (ЭК).

Анализ показывает, что повышение эффективности применения НК может быть обеспечено путем формирования ЭК на основе известных компонентов при их определенном сочетании (природа и содержание) и выборе оптимальных значений характеристик (форма и размер частиц, фазовое состояние). Значимой составляющей при этом является получившее развитие применение в ЭК ультра- (менее 1 мкм) и нанодисперсных (менее 0,1 мкм) компонентов (УНДК), которые обладают целым рядом принципиально новых свойств: повышенной поверхностной энергией, соизмеримой с теплотой сгорания массивных образцов, пирофорностью (способностью к самовозгоранию при контакте с воздухом), повышенной реакционной активностью.

Наибольшее влияние на баллистическую эффективность ЭК оказывают массовая доля основного вещества в УНДК, средний размер частиц и распределение по дисперсности (гранулометрический состав).

Содержание основного вещества непосредственно определяет уровень энергетических характеристик ЭК. Форма частиц и их фракционное распределение влияют на реологические свойства, физико-механические характеристики ЭК и обеспечивают воспроизводимость баллистических характеристик различных партий ЭК при одной и той же компонентной основе.

При получении УНДП как компонента ЭК систем необходимо обеспечивать:

широкий диапазон размеров с узкофракционным распределением;

защиту поверхности порошков покрытиями, предотвращающими самопроизвольное возгорание, спекание и гарантирующими стабильность их физико-химических свойств;

воспроизводимость контролируемого химического и фракционного состава.

Таким образом, уровень значений показателей качества УНДК в значительной степени определяют баллистическую эффективность применения ЭК в системах различного назначения и требуют разработки соответствующих методик и средств измерений, обеспечивающих оценку качества нанопорошков, обладающих пирофорностью, гигроскопичностью и склонностью к агломерации.

## Кинетическое исследование и моделирование окисления метиллинолеата в мицеллах

*Плисс Е.М.*

ЯрГУ им. П.Г. Демидова, Ярославль

Для тестирования биологически важных антиоксидантов, в частности, нитроксильных радикалов ( $>NO^{\bullet}$ ) и гидроксиламинов ( $>NOH$ ) наряду с другими методами используются и мицеллярные системы [1]. Субстратом окисления в этом случае часто служит метиллинолеат (ЛН), являющийся кинетической моделью пероксидного окисления липидов. Сложность окисления ЛН в мицеллах заключается в том, что продолжение и обрыв цепей могут быть внутри- и межмицеллярными процессами, при этом пероксидные радикалы принимают участие, как в квадратичном, так и в линейном обрыве [2]. В то время как квадратичный обрыв хорошо изучен, механизм линейного обрыва до сих пор неясен, не установлены даже эффективные константы скорости процесса.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные (биологический кислородный монитор, ЭПР) и результаты компьютерного моделирования (программа «Кинетика 2012» [3]) радикально-цепного окисления ЛН (303 К) в мицеллах в режиме неингибированного процесса, и в присутствии  $>NO^{\bullet}$  и  $>NOH$  разных классов. Оценены константы скоростей реакций, входящих в изучаемую математическую модель. Проведен анализ соотношения скоростей линейного и квадратичного обрыва цепей. Показано, что значения константы скорости квадратичного обрыва в мицеллах существенно ниже, чем в гомогенной фазе. Предполагается, что реакция линейного обрыва не является элементарной, а ее низкая константа скорости может быть обусловлена двумя причинами: а) ассоциацией с мицеллообразователем; б) диссоциацией пероксидного радикала по реакции  $LO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + prod.$  [4]. Последнее предположение подтверждается тем фактом, что при ингибированном  $>NO^{\bullet}$  (или  $>NOH$ ) окислении ЛН наблюдается многократный обрыв цепей окисления, что, вероятнее всего, связано с реакциями  $HO_2^{\bullet} + >NO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + >NOH$  и  $HO_2^{\bullet} + >NOH \rightarrow H_2O_2 + >NO^{\bullet}$ . Этот результат свидетельствует о принципиальных различиях в механизме ингибирования  $>NO^{\bullet}$  окисления ЛН в гомогенной фазе и мицеллах.

1. Pliss E.M., Tikhonov I.V., Rusakov A.I. in: Nitroxides - Theory, Experiment and Applications. InTech 2012. P. 263. 2. Roginsky V. Arch. Biochem. Biophys. 2003. V. 414. P. 261. 3. Соколов А.В., Попов С.В., Плисс Е.М., Лошадкин Д.В. Кинетика 2012. Свидетельство о гос регистрации № 2013612187. 4. Pratt D., Tallman K., Porter N. Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. P. 458.

*Результаты получены в рамках выполнения базовой части Госзадания Минобрнауки (код проекта 1780), при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00131).*

## Фотохимия комплексов Fe(III) с производными салициловой кислоты

Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф.  
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Фотохимия комплексов Fe(III) с природными алифатическими и ароматическими кислотами может существенно влиять на баланс органического вещества и протекание реакций типа фото-Фентона в природных водных системах и в ходе водоподготовки. В данной работе методами оптической спектроскопии, стационарного (ртутная лампа, линия 365 нм) и импульсного (неодимовый лазер, 355 нм) фотолиза была изучена фотохимия комплексов Fe(III) с рядом производных салициловой кислоты (ПСК), а именно: салициловой (SA), 4-гидроксиSA (4-HSA), 6-гидроксиSA (6-HSA), 5-нитроSA (5-NSA) и 4-нитроSA (4-NSA) кислотами. Исследуемые ПСК являются природными метаболитами и соединениями, активно применяемыми в химической промышленности. Кроме того, ПСК относятся к модельным соединениям, демонстрирующим фотохимические свойства сложных природных гуминовых и фульвокислот и их комплексов с ионами Fe(III).

Таблица 1. Устойчивость, спектральные и фотохимические свойства комплексов Fe(III) с ПСК

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{pK}_{\text{st}}$	$\Phi_{365\text{нм}}^{\text{ПСК}}$ $\times 10^5$	$\Phi_{355\text{нм}}^{\text{FeПСК}}$ $\times 10^3$	$\Phi_{365\text{нм}}^{\text{FeПСК}}$ $\times 10^3$
SA	526	1600	15.4	-	8	10
4-HSA	520	1400	12.5	-	9	10
6-HSA	557	1500	12.2	-	6	4.2
5-SSA	505	1700	14	-	2.7	2.7
4-NSA	495	1500	13.8	5	2.1	2.3
5-NSA	495	1900	13.4	1	2	1

Показано, что все ПСК при pH 3 образуют стабильные 1:1 комплексы с ионами Fe(III), которые демонстрируют ПЗЛМ с максимумом в области 500-550 нм (Табл. 1). В импульсных экспериментах обнаружено слабое просветление в полосе ПЗЛМ без образования долгоживущих интермедиатов, что согласуется с данными для ранее изученных комплексов Fe(III) с 5-сульфосалициловой кислотой [1]. Квантовый выход фотолиза как ПСК, так и комплексов довольно мал ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$ , Табл. 1). Таким образом, прямой фотолиз под действием солнечного света, по-видимому, не может являться эффективным каналом деградации ПСК в природных водных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00692, 14-03-31003\_мол\_a)

[1] I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, Chem. Phys. Lett. 445 (2007) 203.

**Моделирование компонентов солнечных элементов,  
сенситизированных красителем, с помощью современных методов  
квантовой химии**

*Поляков И.В.<sup>1</sup>, Ермилов А.Ю.<sup>1</sup>, Немухин А.В.<sup>1,2</sup>*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИБХФ РАН, Москва

В данной работе мы применили современные методы квантовой химии для моделирования системы краситель-кластер диоксида титана, при этом в качестве хромофора использовалась 2-циано-5-(4-диметиламинофенил) пента-2,4-диеновая кислота, кластер диоксида титана был взят по мотиву анатаза. Расчет наших модельных систем производился с помощью программ Firefly[1] и GAMESS(US)[2].

Проведенные расчеты энергии  $S_0-S_1$  перехода красителя для газовой фазы показывают достаточно сильный разброс результатов ( $\sim 0.6$  эВ) при использовании различных функционалов теории функционала плотности (DFT). При этом стоит отметить, что результат, полученный в рамках TD-PBE0/6-31G\* - 3,12 эВ достаточно близок к 3,0 эВ, полученных в рамках вычислительно гораздо более дорогого подхода XMCQDPT2/ /CASSCF(14/12)/cc-pVDZ. Также проводились оценки энергии  $S_0-S_1$  перехода при использовании различных вариантов растворителя - континуальной и дискретной (EFP) моделей. Чтобы понять, каким образом молекула красителя крепится к поверхности кластера диоксида титана, мы использовали расчеты в рамках DFT для небольшой модели, которые показали, что наиболее выгодное положение- крепление за счет карбоксильной группы на два титановых центра, при этом протон уходит на кислород кластера  $TiO_2$ . Расчет более масштабных моделей проводился как с помощью TD-PBE0 и XMCQDPT, так и метода фрагментных орбиталей (FMO). Все полученные результаты указывают на красный сдвиг полосы поглощения хромофора.

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому вычислительному центру МГУ имени М.В. Ломоносова, лаборатории суперкомпьютерных систем iSCALARE МФТИ за предоставленное машинное время суперкомпьютеров.

1. A. A. Granovsky, Firefly, <http://classic.chem.msu.su/gran/games>

2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem., 14, 1347-1363(1993).

## Кинетика сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона из второго возбужденного состояния

*Рогозина М.В., Иванов А.И.*

ВолГУ, Волгоград

На протяжении последних нескольких десятилетий исследование процесса сверхбыстрого переноса электрона становится все более актуальным [1], поскольку эти исследования закладывают основы для создания элементной базы молекулярной оптоэлектроники. Сверхбыстрые процессы протекают в условиях далеких от равновесных и характеризуются закономерностями, существенно отличающимися от закономерностей присущих термическим реакциям. Поэтому осмысление экспериментальных данных по сверхбыстрым процессам требует разработки новых теоретических подходов, которые смогли бы описывать закономерности сверхбыстрого переноса заряда.

Относительно недавно были синтезированы и исследованы молекулярные переключатели, которые представляют собой триады, включающие молекулу Zn-порфирина и ковалентно связанные с ней два акцептора. [1]. Концепция молекулярного переключателя стимулирует исследования, как на фундаментальном уровне, так и в контексте их возможного применения в качестве молекулярных датчиков и логических схем.

Синтезированные молекулярные триады обладают сравнительно низкой селективностью из-за сверхбыстрой горячей рекомбинации зарядов. Для обеспечения эффективной работы молекулярных переключателей необходимо решить проблему подавления горячей рекомбинации зарядов в первое возбужденное состояние Zn-порфирина, которая является основной причиной низкого выхода термализованного состояния с разделенными зарядами.

Кинетика рассматриваемых процессов была изучена в рамках многоканальной стохастической модели, включающей четыре электронных состояния, а также их колебательные подуровни [2]. Кроме того, использованная модель включает внутреннюю конверсию из второго в первое возбужденное состояние. Модель явно описывает горячие электронные переходы, протекающие параллельно с релаксацией среды и внутримолекулярными высокочастотными колебаниями.

В докладе обсуждается влияние результатов, полученных для процессов переноса заряда из второго возбужденного состояния, на общие представления о механизме процессов переноса заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00261 и 13-03-97062)

Список публикаций

[1] Wallin S., Monnereau C., Blart E., Gankou J.-R. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 1709.

[2] Ionkin V.N., Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. P. 103.

## Новые подходы к генерированию и применению индуцированной параводородом поляризации ядер при использовании гетерогенных каталитических систем

*Сальников О.Г.<sup>1,2</sup>, Коптюг И.В.<sup>1,2</sup>, Ковтунов К.В.<sup>1</sup>*

1. МТЦ СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) является одним из наиболее информативных методов исследования механизмов реакции гидрирования. Более того, ИППЯ можно использовать для значительного усиления сигнала ЯМР, что имеет большое значение для приложений магнитного резонанса. Метод ИППЯ основан на парном присоединении двух атомов из одной и той же молекулы параводорода к кратной связи ненасыщенного соединения.

Как правило, для получения гиперполяризованных субстратов с помощью параводорода используются реакции гомогенного гидрирования, катализируемые комплексами переходных металлов. Однако токсичность металлокомплексов и сложность их отделения от реакционной смеси создают значительные проблемы для потенциальных биомедицинских приложений метода ИППЯ. Нами был предложен новый подход по получению гиперполяризованных газов с использованием бифазного гидрирования на гомогенных катализаторах, позволяющий отделить гиперполяризованный продукт реакции от катализатора.

Другим перспективным подходом является использование гетерогенных катализаторов гидрирования. В данной работе было впервые показано, что эффекты ИППЯ можно наблюдать при гидрировании на массивных металлах и оксидах металлов, что говорит о существовании парного пути присоединения водорода на этих катализаторах.

Также в данной работе метод ИППЯ был использован для изучения механизмов гетерогенного гидрирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Показана возможность парного присоединения водорода к С=С-связи акролеина и кротонового альдегида на ряде нанесённых металлических катализаторов. С помощью значительного усиления сигнала ЯМР, полученного за счёт использования параводорода, обнаружено протекание ряда побочных процессов на поверхности катализаторов. Также метод ИППЯ был применён для изучения кинетики гидрирования пропена на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что порядки реакции по водороду для парного и непарного путей его присоединения отличаются друг от друга, что говорит о различии природы соответствующих активных центров.

Работа поддержана грантами РАН (5.1.1), РФФИ (14-03-00374-а, 14-03-31239-мол-а, 12-03-00403-а), СО РАН (57, 60, 61, 122), МК-4391.2013.3.



## **Детектирование и мониторинг возбужденных биомолекул голографическими методами.**

*Семенова И.В., Васютинский О.С.*  
ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

Лазерно-ориентированные методы исследования структуры и временной динамики возбужденных биологических молекул уже давно находятся в центре внимания исследователей, так как они позволяют получить эту информацию практически неинвазивно и с высоким пространственным и временным разрешением. В настоящее время основным источником информации о процессах, происходящих в биосистемах на молекулярном уровне, является регистрация флуоресценции либо самих возбужденных молекул, либо внедренных в них флуорофоров. Однако, число молекул, обладающих собственной флуоресценцией, ограничено, а внедрение посторонних, даже очень малых, молекул-флуорофоров, может привести к нежелательному и неконтролируемому изменению свойств исследуемой системы.

Разрабатываемые нами альтернативные/дополняющие подходы являются полностью неинвазивными и основаны на регистрации и анализе динамики тепловых возмущений в исследуемых биологических образцах, вызванных безызлучательными процессами, сопровождающими передачу энергии от возбужденной молекулы в окружающую среду. Эти локальные тепловые возмущения среды регистрируются с помощью методов голографической интерферометрии, которые никогда ранее не использовались для исследования процессов дезактивации биологических молекул. Эти методы позволяют получать двумерные времязависимые пространственные распределения изменений показателя преломления по всей исследуемой области с высоким временным и пространственным разрешением.

В докладе рассматриваются различные модификации методов голографической интерферометрии, в том числе с цифровой регистрацией, применительно к исследованию биомолекул. Проведен сравнительный анализ этих модификаций. Реализация подхода осуществлена на примере детектирования синглетного кислорода при его лазерной фотосенсибилизированной генерации.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 14-13-00266.

## Особенности формирования смешанных адсорбционных слоев на поверхности металлов с участием простых молекул

*Смирнов М.Ю.*  
ИК СО РАН, Новосибирск

При адсорбции на поверхности металла молекулы газа занимают на ней места с образованием связей с определенным числом атомов металла, которое характерно для адсорбционного взаимодействия в данной системе молекула – поверхность. Например, адсорбирующиеся на поверхности платиновых металлов в виде атомов водород и кислород предпочтительнее занимают места с максимально возможным координационным числом (КЧ): 3 для ГЦК(111) и 4 для ГЦК(100). Для 2-х атомных молекул (NO, CO) более характерна адсорбция в местах с меньшим координационным числом в так называемые мостиковое (КЧ = 2) и терминальное (КЧ = 1) состояния. При формировании смешанных адсорбционных слоев из молекул разного сорта координация адсорбированных частиц поверхностью может быть изменена по сравнению с адсорбцией тех же молекул в индивидуальном состоянии за счет конкуренции за места определенного типа, межмолекулярного взаимодействия, изменения свойств самой поверхности из-за присутствия на ней молекул адсорбата.

В работе методами Спектроскопии Потерь Энергии Электронов Высокого Разрешения (СПЭЭВР) и Температурно Программированной Реакции (ТПР) исследованы особенности формирования ряда бинарных адсорбционных слоев на поверхностях Pt(111) и Pt(100). Рассмотрены:

(а) конкурентная адсорбция NO и водорода, NO и кислорода на поверхности Pt(111);

(б) взаимодействие между молекулами NH<sub>3</sub> и CO на поверхности Pt(111), приводящее к появлению новых состояний адсорбированных молекул, не характерных для адсорбции этих молекул в индивидуальном состоянии;

(в) образование смешанных адсорбционных островков (NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub>) при последовательном заполнении реконструированной поверхности Pt(100)-hex молекулами NO и CO;

(г) увеличение адсорбционной способности поверхности Pt(100)-hex по отношению к водороду в присутствии на ней островков адсорбированного NO.

## Получение гетеромодульных керамических композитов на основе сиалонов в процессе фильтрационного горения.

*Смирнов К.Л.*

ИСМАН, г. Черноголовка

К гетеромодульным керамическим композитам (ГКК) относят материалы, состоящие из твердой матрицы с высоким значением модуля упругости (300–800 ГПа) с включениями частиц  $sp^2$ -гибридизированных структур углерода и нитрид бора, обладающих существенно более низкими значениями модуля упругости (15–20 ГПа). Исключительно высокая стойкость подобных материалов к различным воздействиям обусловлена их способностью поглощать и рассеивать упругую энергию, выделяемую при распространении трещин. Другим их важным достоинством является хорошая обрабатываемость обычными инструментальными материалами. За это свойство ГКК получили название «мягкая керамика» [1-2].

В представленной работе исследованы основные закономерности получения ГКК в системе SiAlON–BN при фильтрационном горении реакционных систем «газ-твердое» в условиях высоких газовых давлений (до 150 МПа). Сиалоновая керамика характеризуется высокой твердостью и прочностью, исключительной стойкостью к износу и коррозии. Керамика из гексагонального нитрида бора имеет высокую стойкость к термоудару, низкий коэффициент трения и прекрасно обрабатывается с помощью обычного инструмента. ГКК в системе SiAlON–BN способны сочетать перечисленные свойства в нужной пропорции. Объектами исследования являлись композиты содержащие до 40 масс. % нитрида бора. В результате экспериментальных исследований были выявлены основные факторы определяющие плотность и фазовый состав синтезированных при фильтрационном горении ГКК: начальное давление реакционного газа (азот), содержание горючих и легкоплавких компонент в реакционной смеси, плотность и размер исходного образца, содержание нитрида бора в составе материала. Получены керамические композиты в системе SiAlON–BN, обладающие высокой стойкостью к термоудару и действию металлургических расплавов и имеющие хорошие триботехнические характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-91153 -ГФЕН\_а).

### Литература

- [1] D. Hasselman, P.F. Becher and K.S. Mazdiasni, *Z. Werkstofftech.*, 11, (1980) 82.
- [2] I.L. Shabalina and D.L. Roach, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (2007) 3527.

## Электропроводность пленок оксида графита

*Смирнов В.А., Денисов Н.Н., Шульга Ю.М.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Пленки оксида графена (ОГ) толщиной 200-500 нм становятся проводниками с проводимостью от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  S/cm при увеличении влажности от 30 до 100% с энергией активации  $E_a \approx 0.6$  эВ.. В процессе диффузии воды происходит изменение морфологии пленки, эффективный коэффициент диффузии  $D \approx 10^{-14} \div 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с. Наблюдается изотопный эффект проводимости  $\sigma_H/\sigma_D = 1.4 \pm 0.1$ . Проводимость пленки ОГ увеличивается в парах полярных растворителей, но пары неполярных и хлорсодержащих растворителей не влияют на проводимость. Проводимости пленок ОГ идентична проводимости «классического» протонного проводника – пленки, образующейся при осаждении раствора фенол-2,4-дисульфокислоты в поливиниловом спирте. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 13-03-00696, 14-03-00133, 12-03-00984, 12-03-33104).

Литература.

N.N. Denisov, V.A. Smirnov and Yu.M. Shulga, Chapter 4. Graphene Oxide Films: Photochemistry and Electroconductivity. In: Graphene Oxide (Synthesis, Mechanical Properties and Applications), Ed. Ryana Boveri, NOVA Science Publishers, Inc., New York, 2014, P. 93-161.

## Воспламенение водородо-воздушной смеси вблизи нижнего концентрационного предела

*Смыгалина А.Е., Иванов М.Ф., Киверин А.Д.*  
ОИВТ РАН

Исследование условий воспламенения и возникновения устойчивого горения водородо-воздушной смеси при низких концентрациях водорода является актуальной и до конца нерешенной проблемой безопасности атомной энергетики. При развитии тяжелых аварий на АЭС возникают условия для накопления водорода в объеме контейнента, и в результате смешения водорода с воздухом при определенных значениях температур, давлений и концентраций горючего становятся возможными процессы горения и взрыва.

В настоящей работе проводится решение задачи по определению принципиальных условий, при которых полностью исключается горение водорода. Как правило, под нижним концентрационным пределом горения понимается предел возникновения экзотермической реакции. В наиболее простом случае рассмотрения исключительно процесса химической кинетики горения, описываемого заданным кинетическим механизмом, оценкой нижнего концентрационного предела является значение концентрации в точке «кроссовера», характеризуемой равенством времени индукции и длительности экзотермической стадии. Данная оценка не учитывает процессы газодинамического и молекулярного переноса, имеющие место в реальных процессах. С целью их учета в настоящей работе предложен метод определения нижнего предела воспламенения с использованием постановки задачи о спонтанном воспламенении на градиенте концентрации, аналогичного задаче о воспламенении на градиенте температуры, предложенного и описанного Я.Б. Зельдовичем в [1]. Данный подход позволяет наглядно проследить конкуренцию процесса развития экзотермической реакции и процесса газодинамического переноса. На основе численных расчетов можно построить критерий, определяющий диапазон составов смеси при заданной температуре, воспламенение которых неустойчиво на фоне газодинамики процесса воспламенения. Для проверки достоверности полученного критерия, были так же осуществлены одномерные расчеты формирования устойчивых волн горения в смесях водорода с воздухом около предельных составов.

1. Ya.B. Zeldovich, *Combustion and Flame*, 1980, **39**, 219.

## **Надмолекулярная структура и механические свойства реакторных смесей на основе СВМПЭ и сополимеров этилен/гексен-1.**

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г.,  
Новокшонова Л.А.  
ИХФ РАН, г. Москва*

Создание полимерных смесей с бимодальным распределением по ММ и короткоцепным разветвлениям путем введения в ПЭ матрицу добавок олефиновых сополимеров расширяет возможности модификации структуры и улучшения технологических и эксплуатационных свойств материалов. В настоящей работе «реакторных смеси» (РС) на основе СВМПЭ были получены с применением синтетического (реакторного) метода, который заключается в проведении двухстадийных процессов гомополимеризации этилена с последующей его сополимеризацией с гексеном-1 на цирконоценовом катализаторе. Были синтезированы 4 серии РС на СВМПЭ с молекулярной массой 1000 кг/моль, включающих от 6 до 40 масс.% статистического сополимера этилен/гексен-1 (СЭГ) регулируемого состава. Серии РС различались содержанием гексена-1 в сополимерной фракции (от 3 до 37 мол.%) и ее морфологией.

С применением методов ДСК и РСА изучена морфология РС в зависимости от состава СЭГ и его содержания в РС. Показано, что введение сополимеров приводит к модификации как кристаллической, так и аморфной фаз РС. Наблюдается снижение степени кристалличности и снижение температуры плавления ПЭ составляющей РС, связанное с сокристаллизацией ПЭ и сополимерных макромолекул и образованием более тонких ламелей, что также подтверждено данными по расчету толщины ламелей для каждой серии СВМПЭ/СЭГ. Это свидетельствует о хорошем смешении компонентов РС, по крайней мере, частично, на молекулярном уровне. Деформационно-прочностные и динамические механические свойства изученных РС зависят не только от содержания в них СЭГ, но и от состава сополимера. Введение СЭГ приводит к снижению модуля упругости при растяжении и динамического модуля упругости материала. На кривых зависимостей  $T_g$  угла потерь РС присутствуют три типа фазовых переходов  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -релаксация. Температура и интенсивность фазовых переходов за исключением  $\gamma$ -релаксации зависят от содержания сополимерной фракции в каждой серии РС и от состава модифицирующего СЭГ. Установлено, что модификация СВМПЭ сополимерами приводит к повышению ПТР композиций по сравнению с немодифицированным ПЭ. При этом ряд РС сохраняет достаточно высокие прочностные свойства и обладает повышенными пластическими свойствами.

## **Экспериментальное преодоление катастрофы ошибок: формирование линейных гомохиральных супрамолекул макроскопической длины в среде, исходно слабо отклонившейся от рацемической**

*Скоблин А.А.<sup>1</sup>, Литвин Я.А.<sup>1</sup>, Щеголихин А.Н.<sup>2</sup>, Зленко Д.В.<sup>3</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>ИБХФ РАН, Москва

<sup>3</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Биологический факультет, Москва

Как известно, теоретический анализ формирования линейных гомохиральных макромолекул в рацемической среде показал, что длина формируемых гомохиральных последовательностей ограничена максимум несколькими десятками звеньев, так как при длине в 100-150 звеньев наступает катастрофа ошибок [1]. Из этого сделан вывод, что эволюция информационных носителей биологического уровня сложности возможна лишь при наличии специфических энантоселективных функций [1], генезис которых сам по себе представляется проблемой, не решенной до сегодняшнего дня. Наши эксперименты позволили сформулировать пошаговый сценарий, в рамках которого преодолевается сформулированная выше фундаментальная проблема теории предбиологической стадии биологической эволюции.

Нами экспериментально обнаружено явление физико-химической аннигиляции хиральных антиподов в гетерохиральном растворе путем их агрегации в изометрическую фазу, выпадающую в осадок, в результате чего формируется раствор с высокой хиральной поляризацией, практически гомохиральный [2].

Нами экспериментально установлено, что в гомохиральных растворах биомиметиков спонтанно формируются анизометрические объекты – струны диаметром ~1 мкм и длиной до 1 мм и более [3,4], спирально свитые из более тонких струн [5], и таким образом формируется иерархическая структура, имеющая несколько уровней [5].

Рентгеноструктурный анализ [6] и завершенная недавно ИК спектроскопия растворов, содержащих струны, позволили установить, что наиболее тонкие струны, из которых в конечном итоге сформированы все струны большего диаметра, являются молекулярно тонкими и представляют собой прообраз гомохиральной макромолекулы макроскопической длины.

Полноатомная численная модель такой струны построена нами методом молекулярной динамики [7]

Таким образом, мы экспериментально показали, что слабо отклонившийся от рацемического состояния раствор (что может быть связано с флуктуацией или с действием какого-либо хирального фактора преимущества [8]) способен спонтанно перейти в гомохиральное состояние за счет физико-химической аннигиляции антиподов, а в сформированном гомохиральном растворе могут формироваться линейные гомохиральные макромолекулы макроскопической длины.

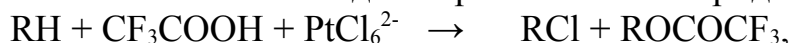
ЛИТЕРАТУРА. 1. *Аветисов В.А., Гольданский В.И.* // УФН. 1996. Т.166. №8. С.873. 2. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Берлин А.А.* // ДАН. 2013. Т. 450. №2. С.189. 3. *Стовбун С.В.* // Хим. физ. 2011. Т.30. №8. С.3 4. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др.* // ДАН. 2012. Т.442. №5. С.645. 5. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др.* // Бюл. эксп. биол. и мед. 2012. Т.154, №7. С.41. 6. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др.* // ДАН. 2013. Т.450. №5. С.553. 7. *Зленко Д.В., Стовбун С.В.* // Модель супрамолекулярной гомохиральной струны. Хим. физ. Принята к публикации в 2014. 8. *Гольданский В.И. Кузьмин В.В.* // УФН. 1989. Т.157. №1. С.3



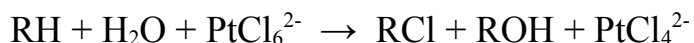
## Новые перфторкарбоксилатные комплексы платины(4+) - катализаторы окислительной этерификации алканов

Столяров И.П., Чураков А.В., Столярова В.П.  
ИОНХ РАН, Москва

Каталитическая система А.Е.Шилова  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4\text{-H}_2\text{PtCl}_6$  стехиометрически окисляет алканы в соляной кислоте до спиртов и алкилхлоридов

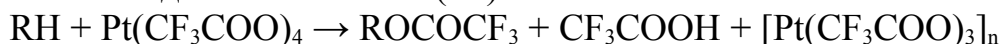


а в водной трифторуксусной кислоте – до алкилхлоридов и алкилтрифторацетатов:

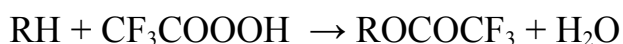


Получение из алканов устойчивых к окислению сложных эфиров может представлять практический интерес для нефтехимического синтеза при условии высокой селективности и возможности проведения реакции в каталитическом режиме с приемлемой скоростью. Трифторуксусная кислота является удобным реагентом и средой для изучения реакции окислительной этерификации насыщенных углеводородов, но при использовании хлорокомплексов платины в качестве гомогенного катализатора неизбежно образование побочных продуктов - алкилхлоридов.

С целью устранения этих побочных продуктов изучена возможность использования для катализа реакции других соединений  $\text{Pt}(4+)$ . Нами синтезированы ранее неизвестные перфторкарбоксилатные комплексы платины состава  $\text{Pt}(\text{R}_f\text{COO})_4$  и  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{R}_f\text{COO})_6]$ , где  $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$  и  $\text{NMe}_4$ . Комплексы охарактеризованы данными хим. анализа, РЭС, ИК-спектрами и ЯМР, масс-спектрометрии. Строение  $[\text{NMe}_4]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  установлено методом РСтА. Эти соединения являются очень сильными окислителями по отношению к органическим веществам. В мягких условиях (20-100 °С) в среде  $\text{CF}_3\text{COOH}$  они окисляют метан до метилтрифторацетата, циклоалканы – до циклоалкилтрифторацетатов, адамантан – до 1-адамантилтрифторацетата, n-алканы C2-C7 до втор-алкилтрифторацетатов и восстанавливаются до комплексов  $\text{Pt}(3+)$ :



В присутствии окислителей ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NO}_2\text{-O}_2$  и др.) реакции окисления алканов и циклоалканов в соотв. трифторацетаты протекают каталитически со 100%-ной селективностью:



Особый интерес представляет использование в качестве окислителя кислорода с примесью  $\text{NO}_2$ . Обсужден механизм реакции и возможность использования других кислот вместо трифторуксусной.

*Работа поддержана грантом РФФИ 12-03-00917а*

## Исследование реакций инициирования $\text{H}_2/\text{O}_2$ в ударных волнах.

*Власов П.А.<sup>1,2</sup>, Зиборов В.С.<sup>3</sup>, Смирнов В.Н.<sup>1</sup>, Тереза А.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва.

<sup>2</sup>НИИЯУ «МИФИ», Москва.

<sup>3</sup>ОИВТ РАН, Москва

Исследование реакций инициирования водородовоздушных смесей имеет как фундаментальное, так и практическое значение для повышения безопасности работы атомных реакторов и вопросов энергетики, в частности, относящихся к проблеме получения синтез-газа.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование процесса инициирования водородокислородных смесей за ударными волнами в смесях с аргоном в температурном диапазоне  $950 < T < 1670 \text{ K}$  и давлении около 1 атм. Для получения низкотемпературных результатов по инициированию водородокислородных смесей при низких температурах осуществлено промотирование смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  добавками атомов  $\text{O}$ , образующимися в быстрой реакции молекулярного кислорода с атомами молибдена. Источником атомов  $\text{O}$  послужил распад  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в количестве нескольких десятков ppm. Кинетическое моделирование собственных экспериментально наблюдаемых сигналов поглощения и излучения  $\text{OH}$  в совокупности с литературными данными позволило выявить соотношение первичных каналов инициирования смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$  в ударных волнах в широком диапазоне температур и давлений.

## **Закономерности образования сшитой структуры в нанокompозитных связующих на основе терморективных эпоксидных смол и наноалмазной шихты**

*Тикунова Е.П.<sup>1</sup>, Костина Ю.В.<sup>2</sup>, Яблокова М.Ю.<sup>3</sup>, Куркин Т.С.<sup>1</sup>, Озерин А.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ИСПМ РАН, Москва

<sup>2</sup> ИНХС РАН, Москва

<sup>3</sup> МГУ, Москва

В настоящее время чрезвычайно интенсивно ведутся работы в области создания нанокompозиционных материалов на основе эпоксидных связующих. Это связано с тем, что для подобных систем зачастую удается реализовать необычайно высокие значения физико-механических характеристик, недостижимые в терморективных материалах, базирующихся на традиционных подходах к модификации. В то же время, несмотря на безусловную актуальность и перспективность данного направления, на сегодняшний день понимание конкретных механизмов влияния наночастиц на процессы формирования сшитой структуры при отверждении эпоксидных связующих практически отсутствует.

В представляемой работе предпринята попытка количественного описания процессов отверждения терморективных связующих Epikote 828/*u*-МТГФА и Epikote828/Epikote154/*u*-МТГФА/ЭА/C<sub>11</sub>Z в присутствии наноразмерных частиц алмазной шихты (АШ). Показано, что добавление АШ в исследованные связующие увеличивает скорость образования полиэфира и конверсию ангидридных групп отвердителя при отверждении в интервале температур 80 – 160°C, при этом количество образовавшегося в результате полного отверждения полиэфира не зависит от содержания АШ в отверждаемом связующем. При проведении полного отверждения с длительным термостатированием при 160°C зависимость степени конверсии ангидридных групп от концентрации АШ в отверждаемой системе имеет нелинейный характер, а максимальная степень конверсии ангидридных групп наблюдается при содержании АШ всего 0.05 мас.%. Также полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе отверждения связующих, наполненных АШ, происходит образование устойчивых комплексов с участием ангидридных групп отвердителя и функциональных групп на поверхности высокодисперсной (наноразмерной) фракции частиц АШ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00923).

## Разработка и исследование токопроводящих чернил для струйной печати на основе наночастиц серебра

*Титков А.И., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З.*  
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Электропроводящие чернила имеют большие перспективы в связи с развитием новой области электроники - печатной электроники [1]. В настоящее время наибольшее распространение получили электропроводные чернила на основе серебра, ввиду ряда уникальных свойств данного металла, в том числе высокой электропроводности и стойкости к окислению.

В данной работе проведен синтез наночастиц серебра на основе экстракционно-полиольного метода. Показано, что восстановление каприлата серебра этиленгликолем при температуре 100 - 130°C является перспективным методом получения наночастиц серебра с размером частиц 10 – 80 нм и высоким (97%) количественным выходом.

Полученные наночастицы хорошо диспергируются в органических растворителях, а серебро по данным РФА и РФЭС находится в металлическом состоянии. Это позволило изготовить сольвентные чернила для струйной печати, содержащие наночастицы серебра размером 40–60 нм, полученные восстановлением каприлата серебра в этиленгликоле с их содержанием более 50 масс. %. Чернила были изготовлены путем диспергирования при ультразвуковой обработке полученных наночастиц серебра в наиболее часто используемом в промышленной струйной печати растворителе 2-бутоксипропанол с добавлением анионного полиэлектролита в качестве стабилизирующего агента. Проведена печать тестовых элементов на лабораторном струйном принтере, оснащенный промышленной мелкокапельной печатной головкой Konica Minolta 512 с последующим отжигом полученных элементов при 150 - 250°C. Установлено, что после отжига при различных температурах напечатанные в разных режимах элементы имеют разную структуру и толщину слоя, которая варьируется в пределах 0.3 – 2 мкм и определяет электрические свойства. Напечатанные элементы при меньшем количестве проходов печати обладают электрической проводимостью сравнимой с мировыми аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 13-03-12157-офи\_м.

Литература

1. Kamyshny A., Steinke J. and Magdassi S., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics // The Open Applied Physics Journal. 2011. Vol. 4. P. 19-36.

## Метод релятивистского псевдопотенциала для расчета молекул, кластеров и твердых тел с тяжелыми атомами: почему он работает?

Титов А.В.<sup>1,2</sup>, Мосягин Н.С.<sup>1,2</sup>, Петров А.Н.<sup>1,2</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>,  
Зайцевский А.В.<sup>1,3</sup>

1. СПбГУ, Санкт-Петербург
2. ФГБУ «ПИЯФ», Гатчина
3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

В докладе обсуждаются основы метода релятивистского псевдопотенциала, РПП (или релятивистского эффективного потенциала остова), исторические аспекты его становления и современный статус теории. Этот метод является приближением к методам Дирака-Кулона и более точного релятивистского подхода, основанного на гамильтониане Дирака-Кулона-Брейта. В основе метода РПП лежит идея замораживания химически неактивного атомного остова после выполнения расчета свободного атома, которая была успешно использована в *большинстве* расчетов физико-химических свойств соединений тяжелых элементов. Это обусловлено рядом достоинств метода РПП: *(а)* существенно уменьшается число явно рассматриваемых электронов; *(б)* узлы радиальных частей больших компонент исходных четырехкомпонентных спиноров обычно устраняются путем «сглаживания» этих компонент в остовной области; *(в)* малые же компоненты исключаются (в явной форме) из расчетов с РПП. Таким образом, число одноэлектронных базисных функций может быть многократно уменьшено, требуемые же вычислительные ресурсы могут быть кардинально сокращены. Этот метод позволяет использовать хорошо развитую технику нерелятивистского расчета, а релятивистские эффекты, в том числе и спин-орбитальное взаимодействие, учитываются в нем посредством нелокальных или радиально-локальных потенциалов. В рамках метода РПП удалось избежать большей части усложнений полностью релятивистских расчетов. Показано, что теория радиально-локального РПП может быть построена на основе двух принципов (требований) - «жесткости» РПП в остовной области ( $r < R_c$ ) и его «физичности» в валентной области ( $r > R_c$ ) [1].

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-01307а.*

### Литература

1. Титов А. В., Мосягин Н. С., Петров А. Н., Тупицын И. И., *Релятивистские эффективные гамильтонианы и псевдопотенциалы: Учебно-методическое пособие* (Издательство НИИ физики СПбГУ, Санкт–Петербург 2011), 84 с.

## Модуляция кинетики миозина координированными двухвалентными ионами.

Ткачев Я.В.<sup>1,2</sup>, Ge J.<sup>2</sup>, Неграшов И.В.<sup>2</sup>, Несмелов Ю.Е.<sup>2</sup>

1. ИМБ РАН, 119991, г. Москва

2. University of North Carolina, Charlotte 28223, 9201 University City Blvd, US

Миозин — молекулярный мотор, ответственный за сокращение мышечных волокон и многие процессы клеточного транспорта. Миозин производит механическую работу в ходе цикла гидролиза молекулы АТФ, которая связывается в активном центре совместно с ионом магния. В ходе работы мы исследовали, каким образом замена его на аналогичные двухвалентные катионы  $Mn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  влияет на механизм протекания каталитического цикла, измеряя скорость протекания различных его стадий. Катионы марганца могут служить парамагнитными зондами, подходящими для изучения процесса гидролиза АТФ с помощью импульсного ЭПР. Недавно было показано, что ДЭЯР на  $Mn^{2+}$  позволяет определить число координированных фосфатов в ADP·AlF<sub>4</sub> и AMPPNP состояниях S1 фрагмента миозина[1].

Целью настоящего исследования было установить, каким образом замена физиологического иона магния на его двухвалентные аналоги отражается на механизме протекания реакции гидролиза АТФ в ходе цикла. Мы использовали времязрешенную флуоресцентную спектроскопию FRET (TR2FRET), собственную флуоресценцию миозина и флуоресценцию актина, меченого пиреном, для характеристики кинетики различных стадий акто-миозинового цикла в присутствии лигандов Mg.АТФ, Mn.АТФ и Ca.АТФ. Параллельно измерялась стационарная АТФазная активность в присутствии соответствующего катиона.

Мы использовали мутантную конструкцию A639C:K498C субфрагмента S1 миозина *D.discoideum*. Было найдено, что активация миозиновой АТФазы в присутствии актина слабо зависит от иона, связанного в активном центре, исключая связывание молекулы АТФ и освобождение продуктов гидролиза [2]. Стадия, ограничивающая скорость гидролиза, напротив, изменяется при замене катиона. В случае иона магния такой стадией является освобождение фосфата из активного центра, в присутствии же марганца высвобождение АДФ становится лимитирующей стадией. Присутствие же иона кальция практически элиминирует четко выраженную лимитирующую стадию.

1. Astashkin A.V., Nesmelov Yu.E., *Biophysical Journal*, 102(3), supp. 1, 149a,

2. Tkachev, Y.V., Ge J., Negrashov I.V., Nesmelov Yu.E., *Protein Science*, 22(12): 1766

# EXAFS-исследование соединения К-Ві-цитрат (Де-Нол) в твердой форме и водных растворах различной концентрации

Трубина С.В.<sup>1</sup>, Эренбург С.Б.<sup>1</sup>, Юхин Ю.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Большой научный интерес к исследованию соединений висмута вызван их высокой терапевтической активностью. Например, коллоидный субцитрат Ві (colloidal bismuth subcitrate – CBS) является фармакологически активной частью препарата Де-Нол и относится к числу наиболее эффективных противоязвенных препаратов. Соединения цитрата висмута могут иметь различный состав в зависимости от конкретных условий реакции, при этом даже небольшие изменения в гидратном составе могут приводить к существенным перестройкам структуры [1, 2].

Методом EXAFS-спектроскопии проведено сравнительное исследование структуры CBS (Де-Нол) (рис. 1) в водных растворах различной концентрации и твердых формах (1 - синтез проведен в ИХТТМ СО РАН, Новосибирск; 2 – фармакологический препарат De-Nol, производство Нидерланды). Спектры получены с использованием СИ ВЭППЗ ИЯФ СО РАН (рис. 2). На основании литературных данных по исследованию структур соединений Ві-цитрат [1-4] в ближайшем окружении атома рассматривались атомы кислорода. Установлено, что в водных растворах в координационную сферу атома висмута входят девять атомов кислорода с неравноценными расстояниями Ві-О (2.12 Е (N1=2); 2.53 Е (N2=1); 2.73 Е (N3=3); 2.92 Е (N4=3)). При разбавлении раствора в 5 и 10 раз межатомные расстояния В-О несколько уменьшаются (2.11; 2.48; 2.67; 2.89 Е соответственно). Известно [1-4], что в соединениях CBS основным структурным элементом является димерный фрагмент  $\text{Bi}_2(\text{Cit})_2$ , в котором межатомное расстояние Ві-Ві может составлять 4.6 – 6.1 Е. По данным EXAFS не удалось с достаточной точностью установить наличие соседнего атома висмута. Структура твердых форм CBS отличается от соответствующих структур в растворах. В окружении атома висмута находятся ~3 атома кислорода на различных расстояниях (2.1 – 2.9 Е). Кристаллы комплексов Ві-цитрат неустойчивы на воздухе из-за потери воды [1]. Твердые формы CBS являются вероятнее всего аморфными [3, 4].

[1] А.С. Анцышкіна, Г.Г. Садиков, Т.Б. Кувшинова и др. Журн. неорг. химии, 2006, Т. 51, №3, 423-434.

[2] Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2001. – 360с.

[3] Eiji Asato, Kosho Katsura, Masahiro Mikuriya et al. Inorg. Chem., 1995, 34, 2447-2454.

[4] Eiji Asato, Kosho Katsura, Masahiro Mikuriya et al. Inorg. Chem., 1993, 32, 5322-5329.

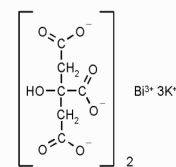


Рис.1. Трикальциевый дидитрат висмута (Де-Нол)

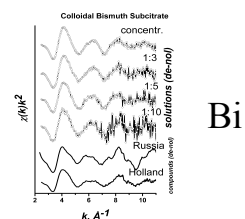


Рис.2.  $\text{BiL}_3$  EXAFS спектры

## **Получение синтез-газа газа и водорода методом углекислотного и парового риформинга метана и продуктов ферментации на пористых керамических Ni-Co-содержащих мембранах**

*Федотов А.С.<sup>1</sup>, Антонов Д.О.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Басов Н.Л.<sup>1</sup>, Уваров В.И.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>ИИХС РАН, г. Москва*

*<sup>2</sup>ИСМАН РАН, г. Черногловка, МО*

Изучены закономерности протекания процессов углекислотного и парового риформинга метана и основных продуктов ферментации биомассы в синтез-газ на пористых керамических Ni(Al)-Co-содержащих мембранах.

Обнаружен неаддитивный эффект возрастания каталитической активности на Ni-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50-50%<sub>масс.</sub>) мембране. Удельная производительность по синтез-газу H<sub>2</sub>/CO=1 этого образца достигает 90000 л/ч·дм<sup>3</sup>, что в ~4 раза выше по сравнению со 100%-ыми Ni и Co мембранами, а также по сравнению с Ni-Co-содержащими системами другого состава. Показано, что скорость процессов риформинга в каталитических порах мембраны в ~5 раз выше, чем на гранулированном катализаторе того же состава, что указывает на большую эффективность протекания процесса, реализованного в мембранном режиме. Установлено, что модификация Ni-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> мембран Ce- катализатором увеличивает их активность в ~1,5 раза. Методом термогравиметрии установлена последовательность протекания реакций в изучаемых процессах. Найдено, что в ходе синтеза мембран формируются наноразмерные (10-50 нм) каталитически активные частицы сплава Ni-Co, распределенные на поверхности сегрегированных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Разработан гибридный реактор на основе пористого керамического конвертера, совмещённого с Pd-содержащей мембраной для совместного получения синтез-газа и ультрачистого водорода в процессах риформинга метана и продуктов ферментации.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы ГК № 14.577.21.0064 и ведущей научной школе грант № НШ-5232.2012.3.



## Парамагнитные комплексы никеля в каталитических реакциях формирования и разрыва С-С-связи

*Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Мельников П.В.*  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Парамагнитные комплексы никеля могут участвовать в каталитических процессах в качестве интермедиатов. Так комплексы Ni(I) обнаружены в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетилена, полимеризации стирола, циклодимеризации норборнадиена (НБД). В ряде из них также зафиксированы комплексы Ni(III), однако роль парамагнитных частиц в катализе остается неясной.

При взаимодействии  $Niall_2$  (all –  $C_3H_5$ , 1- $CH_3C_3H_4$ , 2- $CH_3C_3H_4$ , 1- $C_6H_5C_3H_4$ ) и НБД обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I). Такие комплексы впервые наблюдаются для систем, не содержащих традиционные стабилизирующие лиганды. Напротив, их присутствие приводит к исчезновению парамагнитных частиц. При взаимодействии НБД с разными по строению  $Niall_2$  стационарные концентрации Ni(I) существенно различаются ( $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  от общей концентрации никеля при 298 К). В основе механизма образования Ni(I) лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и контрдиспропорционирования  $Niall_2$  и  $Ni(НБД)_2$ . Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

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

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

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

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-03-00419).

## **Взаимодействие аммиака с борорганическими наночастицами нанесенными на различные подложки.**

*Харитонов В.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р.*  
ИХФ РАН, Москва

В данной работе размеры, форма и электронная структура единичных борорганических наночастиц (БОН), были определены зондовыми методами. Было установлено существование БОН различных типов с качественно разной электронной структурой, имеющих соответственно металлический либо полупроводниковый тип проводимости.

На основе данных о структуре и электронных свойствах каждого типа частиц, а также с учетом литературных данных, было показано, что до 95% БОН состоят из частично дегидрированных бор-углеродных икосаэдров, входящих в состав молекул карборана  $C_2B_{10}H_{12}$ , из которого синтезируются БОН. В свою очередь, оставшиеся 5% БОН состоят из обедненных углеродом продуктов разрушения бор-углеродных ядер карборановых молекул, что является причиной существенного отличия их электронных свойств.

С целью изучения химических свойств БОН первого типа, была выбрана модельная реакция взаимодействия с аммиаком. Были подготовлены многослойные покрытия на основе БОН, нанесенных на подложки из высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ), оксида алюминия и кремния, помещенных в молибденовую кювету. Эксперимент проводился в проточном режиме при давлении  $10^{-6}$  торр и температуре 700К. Состав газовой фазы контролировался средствами масс-спектрометрии, состояние покрытия БОН контролировалось средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Реакция взаимодействия аммиака с молекулярным карбораном приводит к раскрытию бор-углеродного ядра молекулы, и его последующему разрушению за счет замещения групп ВН в карборане ионами Н<sup>-</sup>. Соответствующие подобному разрушению изменения электронной структуры оставшейся части соединения должны локально наблюдаться средствами сканирующей туннельной микроскопии. Однако, вопреки ожиданиям, было установлено, что при взаимодействии аммиака с поверхностью БОН происходит его распад на водород и азот. Данные туннельной спектроскопии свидетельствуют о сохранении электронного строения БОН в течение эксперимента. При этом наибольший выход азота по отношению к аммиаку в газовой фазе наблюдается при нанесении БОН на ВУПГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований – гранты № 14-03-31068, 12-03-00121, 12-03-00176, 13-03-00391, 14-03-00156.

## Термоэлектрическая эффективность наноструктурированных материалов

*Харламов Ф.В., Харламов В.Ф.*

ФГОУ ВПО «Госуниверситет УНПК», 302020, Орел

Многочисленные и многолетние исследования с целью увеличения эффективности прямого преобразования тепловой энергии в энергию электрического тока с помощью твердых тел пока не привели к принципиальному прорыву: до сих пор не создано материалов со значением безразмерной термоэлектрической добротности  $Z > 2$ . В докладе изложено найденное нами решение задачи о возможных вариантах структуры материалов, у которых  $Z = 10 - 100$ .

Фоновая компонента теплопроводности материала, состоящего из большого числа одинаковых шарообразных наночастиц полупроводника или металла, равна нулю, поскольку площадь точечных контактов шаров равна нулю. Такой материал имеет электронную теплопроводность, обусловленную туннелированием электронов сквозь зазоры между частицами вблизи точечных контактов между ними. Согласно численным экспериментам термоэлектрическая эффективность материала сильно зависит от величины  $\chi$  потенциального барьера для электронов на границе частиц и вакуума (то есть от сродства к электрону поверхности частиц). Достижение значений  $Z = 10 - 100$  при температуре 300 - 600 К связано с использованием частиц, у которых  $\chi \leq 1$  эВ.

Исследован также эффект возникновения термоэдс в материале, состоящем из большого числа шарообразных наночастиц металла, в области точечных контактов которых находятся наночастицы полупроводника (полученные, например, испарением раствора). Установлено, что при температуре 300 - 600 К термоэлектрическая эффективность материала удовлетворяет условию  $Z \approx 10 - 50$ , если между частицами полупроводника и частицами металла имеется вакуумный зазор 0.5 – 0.7 нм, обусловленный, например, слабой адгезией. При этом у этих частиц  $\chi \leq 4.3$  эВ. Наличие тонких полупроводниковых (оксидных) пленок на поверхности металлических частиц материала приводит к увеличению в несколько раз максимального значения его термоэлектрической эффективности.

Высокая термоэлектрическая эффективность рассмотренных наноструктурированных материалов обусловлена отсутствием фононной компоненты теплопроводности, скачком температуры в области точечных контактов между частицами и отсутствием рассеяния носителей тока при их движении в вакуумном зазоре между частицами.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-97500).

## Поляризация мелкодисперсных диэлектриков при хемосорбции водорода

*Сергеев В.О., Соколов А.А., Харламов В.Ф.*  
ФГОУ ВПО «Госунiversитет УНПК», Орел

Электрические заряды на поверхности частиц порошка, возникшие после хемосорбции молекул газа, являются причиной поляризации приповерхностной области каждой частицы. Это может влиять на диэлектрические свойства порошкообразных материалов. Цель работы состояла в проверке этого предположения. При этом впервые обнаружена самопроизвольная поляризация неупорядоченных центросимметричных диэлектриков, обусловленная хемосорбцией молекул водорода. (Состояние поляризации нецентросимметричных монокристаллов возникает при изменении температуры, под влиянием электрического поля или механических напряжений).

В опытах использовали мелкодисперсные соединения  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  со средним размером частиц 15 - 20 мкм. Слой порошка, толщиной 0.2 мм и площадью 50 мм<sup>2</sup>, находящийся в контакте с двумя параллельными одинаковыми металлическими электродами, помещали в вакуумную камеру, в которую после ее откачки напускали водород с давлением до  $3 \cdot 10^4$  Па. Измеряли постоянное электрическое напряжение между электродами, самопроизвольно возникающее после изменения температуры образца  $23 < T < 245^\circ\text{C}$ . В отдельных опытах измеряли влияние температуры и частоты переменного напряжения на квазистатическую диэлектрическую проницаемость слоя порошка и петли диэлектрического гистерезиса.

Обнаружено: в атмосфере водорода ( $P_h = 3 \cdot 10^4$  Па) при увеличении температуры ( $T = 150 - 245^\circ\text{C}$ ) наблюдается увеличение до  $10^6$  раз диэлектрической проницаемости слоя мелкодисперсного  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . При этом в слое самопроизвольно возникает электрическое поле до 2 В/мм. Параметры петель диэлектрического гистерезиса слоя порошка сильно зависят от температуры, давления водорода и частоты переменного напряжения. Уменьшение давления водорода до 10 Па приводит к исчезновению состояния спонтанной поляризации. Диссоциативная хемосорбция молекул водорода, по-видимому, обусловленная структурной перестройкой кристаллической решетки диэлектриков вследствие полиморфного ( $\text{CsNO}_3$ ) или фазового ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) превращения, обеспечивает появление на поверхности частиц порошка ионов  $\text{H}^+$ . Состояние поляризации слоя порошка диэлектрика, возникающее в атмосфере водорода, может быть обусловлено самопроизвольным упорядоченным смещением ионов  $\text{H}^+$  с поверхности в объем частиц порошка в области их контактов.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-97500).

## **Последствия взаимодействия ударных волн с неплоскими поверхностями в водородсодержащих смесях**

*Хомик С.В., Максимова О.Г., Медведев С.П.*  
ИХФ РАН, Москва

Представлен анализ и обобщение полученных авторами результатов исследования взаимодействия ударных волн в водородсодержащих смесях с неплоскими отражающими поверхностями. Данное явление называется также фокусировкой ударных волн. Использовались смеси водород – воздух различного состава и модельный по составу синтез – газ с различным содержанием окиси углерода. В качестве неплоских поверхностей использовались 2D и 3D отражатели различной формы и протяженности расположенные у торца ударной трубы. Применение камер высокого давления ударной трубы с различной длиной позволяло получать исходные ударные волны с постоянными и переменными параметрами за фронтом. В части экспериментов ударные волны создавались ускоренным движением пламени по реагирующей смеси и отражением образующейся ударной волны от неплоского торца.

В ходе экспериментов регистрировались профили давления на различных расстояниях от отражающих поверхностей и в ряде случаев внутри них. В некоторых сериях экспериментов производилась высокоскоростная шпирен фотосъемка с высоким разрешением процесса взаимодействия ударной волны с преградой и инициирования вследствие этого различных взрывных режимов.

В работе показано наличие широкого спектра взрывных процессов инициируемых у неплоского торца. Определены зависимости типа реализуемого взрывного процесса от параметров взаимодействующей с отражающей поверхностью ударной волны и рассмотрен вопрос масштабного эффекта.

Показана потенциальная опасность ускоряющихся фронтов пламени в загроможденном пространстве, имеющем к тому же неплоские отражающие поверхности. При подходе ударной волны к торцу происходит сжатие и разогрев исходной смеси за счет чего возможно расширение нижнего концентрационного предела инициирования детонации. Возможность такого расширения продемонстрирована в работе.

## PELDOR в исследованиях ДНК и РНК

Цветков Ю.Д., Милов А.Д., Кузнецов Н.А.<sup>1</sup>, Федорова О.С.<sup>1</sup>

ИХКГ СО РАН, Новосибирск

<sup>1</sup> ИХБФМ СО РАН, Новосибирск

В докладе будут представлены основные результаты, включая литературные данные, по исследованиям спин-меченых ДНК и РНК с помощью импульсного метода PELDOR [1-3]. Экспериментально получены спады сигналов PELDOR и проведен их теоретический анализ для определения межмолекулярных и внутримолекулярных дипольных взаимодействий. Из данных по внутримолекулярному дипольному вкладу методом тихоновской регуляризации определены расстояния между спиновыми метками и функция распределения по расстояниям для разных линейных и пространственно сложных ДНК структур. Основная часть доклада будет посвящена результатам, полученным при исследованиях поврежденных нуклеотидов и для систем ДНК/энзим.

### Литература.

1. N.A. Kuznetsov, A.D. Milov, V.V. Koval, R.I. Samoiloва, Y.A. Grishin, D.G. Knorre, Yu. D. Tsvetkov, O.S. Fedorova, S.A. Dzuba.  
*Phys.Chem.Chem.Phys.* **11**, 6826-6832, 2009
2. N.A. Kuznetsov, A.D. Milov, N.P. Isaev, Yu.N. Vorobjev, V.V.Koval, S.A. Dzuba, O.S. Fedorova and Yu.D. Tsvetkov  
. *Mol. BioSystems.* **7**, 2670-2680, 2011
- 3.Фёдорова О.С., Цветков Ю.Д. АСТА NATURAE **4**, 52-75, (2012)

## Флуктуационный механизм наноконденсации в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

*Чайкина Ю.А.*  
ИХФ РАН, Москва.

Последние экспериментальные данные по критическому уширению в CO<sub>2</sub> (В.Г. Аракчеев, В.Н. Баграташвили, А.А. Валеев, В.Б. Морозов, В.К. Попов, СКФ-ТП, 2010, Т.5, №4) позволили впервые достоверно оценить величину дисперсии плотности в околкритическом CO<sub>2</sub>. Она оказалась равной ~0.01, что не соответствует термодинамическим представлениям о критическом состоянии. Более того, это на 2 порядка меньше той величины, что позволила бы локальным флуктуациям плотности стать причиной критической опалесценции.

В данной работе показано, что механизмом, контролирующим переход флюида CO<sub>2</sub> через критическую точку (фазовый переход 2 рода) являются нетермодинамические флуктуации температуры.

Впервые точные теоретические результаты для локальных флуктуаций температуры были получены в [Ю.А.Чайкина, СКФ-ТП, 2011, Т.6, №2]. Они связали флуктуацию температуры с локальной флуктуацией плотности и случайной локальной скоростью, управляющей динамикой локальных флуктуаций плотности [Ю.А.Чайкина, СКФ-ТП, 2012, Т.7]. Связь осуществляется параметром  $\lambda \in (0,1)$ , который характеризует степень неравновесности флюида и играет роль параметра порядка.

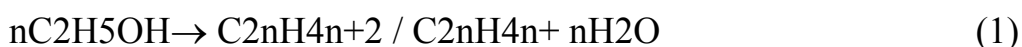
Показано, что термодинамическим флуктуациям температуры в неупорядоченном флюиде соответствует значение  $\lambda=0.5$ . При отклонении параметра порядка от этого значения термодинамическая ветвь состояний редуцируется; формируется две новые ветви, одна из которых соответствует колебаниям плотной упаковки молекул флюида. Вторая соответствует перегретому (по сравнению со средней температурой) разреженному на ~8% по сравнению со средней плотностью флюида, в котором случайным образом конденсируются капли холодной плотной фракции.

Характерный размер капли не превышает радиуса парных корреляций (нанометры), характерное время жизни капли ~10-100 пикосекунд. Совокупный объем конденсата на ~8% превышает объем перегретой фракции [Ю.А.Чайкина, СКФ-ТП, 2013, Т.8, №4]. С ростом параметра порядка указанная ветвь состояний трансформируется в ветвь, соответствующую колебаниям плотной упаковки.

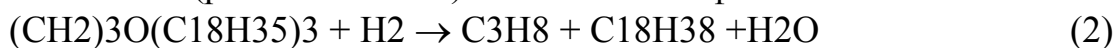
## **Pt-содержащие катализаторы в процессах переработки продуктов биомассы**

*Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В.*  
ИНХС РАН, Москва

В работе изучены промышленные образцы моно- и биметаллических Pt-содержащих катализаторов (АП-64, ИП-62, ПР-51 производства Ангарского катализаторного завода и R-254 фирмы UOP) и оригинальные образцы Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе гетерометаллических предшественников, содержащие различные количества металлических компонентов. Катализаторы применяли для одностадийной конверсии спиртов в алканы и/или олефины C<sub>3</sub>+



и для одностадийной и высокоселективной конверсии триглицеридов жирных кислот (рапсовое масло) в алканы и олефины C<sub>18</sub> и C<sub>3</sub>:



Отличительной особенностью реакции 1 является то, что она протекает в инертной среде, а водород необходимый для формирования алканов, образуется непосредственно в ходе процесса из части исходного спирта.

В ходе каталитических испытаний были найдены наиболее активные катализаторы для реакций 1 и 2. Охарактеризована их стабильность и изучено влияние условий процесса на селективность образования углеводородов.

С использованием ряда современных методов структурного анализа охарактеризованы особенности строения активных компонентов и выявлены корреляции между структурой металлических кластеров и их активностью в изучаемых реакциях.



## Молекулярная организация и комплексообразование в гибридных металл-мезогенных наносистемах

*Шабатина Т.И.*

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Процессы направленной организации наноразмерных частиц металлов или полупроводников в упорядоченные ансамбли с заданными структурными характеристиками путем комплексообразования с функциональными органическими лигандами, способными к самоорганизации, являются в настоящее время одним из перспективных направлений развития нанонауки и нанотехнологий. Использование мезогенных (жидкокристаллических соединений) благодаря разнообразию межмолекулярных взаимодействий и типов надмолекулярной организации представляет интерес для получения высокоупорядоченных 1D и 2D гибридных наноструктур.

Гибридные металл-мезогенные системы на основе жидкокристаллических производных цианобифенилов и цианофенилпиридинов включающие наноразмерные кластеры серебра и меди получили совместной конденсацией паров компонентов на охлажденные подложки из полированного кварца, KBr, CaF<sub>2</sub> или полированной меди в режиме молекулярных пучков. Программируемая термическая обработка образцов позволяет получать стабилизированные в пленке лиганда наночастицы металла с линейным размером от 2 до 100 нм сферической и стержнеобразной формы. Данные. ПЭМ и АСМ свидетельствуют об образовании наноструктур с однородно ориентированными анизометричными наночастицами в нематических мезофазах. В смектических мезофазах обнаружено образование плоских 2D-агрегатов, интеркалированных между слоями молекул жидкого кристалла. Образование гибридных тубулярных агрегатов включающих наночастицы серебра диаметром  $d=2,5\pm 0,5$  нм установлено в спирально упорядоченных холестерических мезофазах матриц тиохолестерина. В оптических спектрах образцов интенсивное плазмонное поглощение при 420-450 нм и в длинноволновой области 500-700 нм.

Автор благодарит за финансовую поддержку работы Российский Фонд Фундаментальных исследований, грант РФФИ 13-03-00792 а.

## Обобщённое соотношение Поляни-Семёнова.

Шестаков А.Ф.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

Подход Эванса-Поляни, распространённый Н.Н.Семёновым на реакции радикального отрыва атома Н дает линейную взаимосвязь между энергией активации  $E_a$  и тепловым эффектом реакции  $\Delta H$

$$E_a = A + \alpha \Delta H$$

Здесь  $A$  – энергия активации термонеutralной реакции является мерой химической инерции, а движущая сила реакции- это суммарная разность энергий разрываемых и образуемых связей  $\Delta H$ , умноженная на коэффициент Бренстеда  $\alpha$ , который является мерой положения переходного состояния (ПС) вдоль координаты реакции. Величина  $\alpha \sim 0$  и  $\alpha \sim 1$  реализуется для реагентоподобных и продуктоподобных ПС соответственно. Однако линейные корреляционные соотношения обладают фундаментальной неточностью. Переход к обобщённому соотношению Поляни-Семёнова [1]

$$E_a = A + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta H}{W}\right) \cdot \Delta H$$

с тем же числом параметров позволяет существенно повысить точность корреляционного соотношения. Коэффициент 0.5 перед линейным членом следует из энергетической симметрии термонеutralной реакции Энергетический коэффициент  $W$  в частном случае реакции переноса атома  $W_T \approx k^\ddagger \cdot (\Delta r_b + \Delta r_f)^2$

определяется силовой постоянной  $k^\ddagger$  нормального колебания в ПС с мнимой частотой и удлинениями рвущейся  $\Delta r_b$  и образующейся  $\Delta r_f$  связи.

В общем случае величина  $W$  находится из канонических энергетических профилей реакции как функций безразмерной координаты реакции  $q$  (за вычетом члена  $q\Delta H$ ). Например, для распада олефинов ( $X=CR_6R_7$ ) и виниловых эфиров ( $X=O$ )

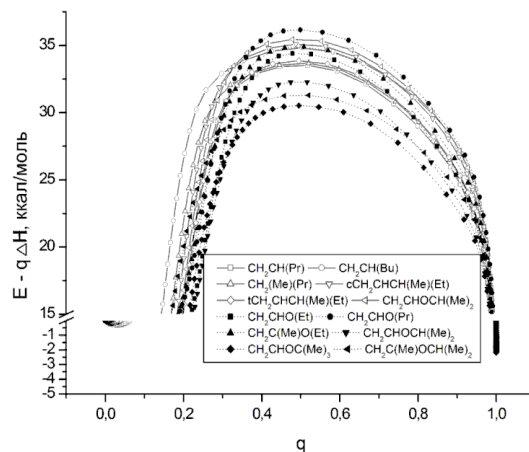
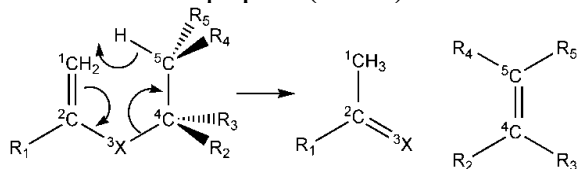


Рис. 1

они имеют вид, приведенный на рис. 1.

На основании теоретической оценки  $W$  можно восстановить значение  $A$  по экспериментальным данным  $E_a$  и получить формулу для расчета энергии активации родственных реакций.

[1] Шестаков А. Ф. Доклады АН, 2003, 393 №4, 511.

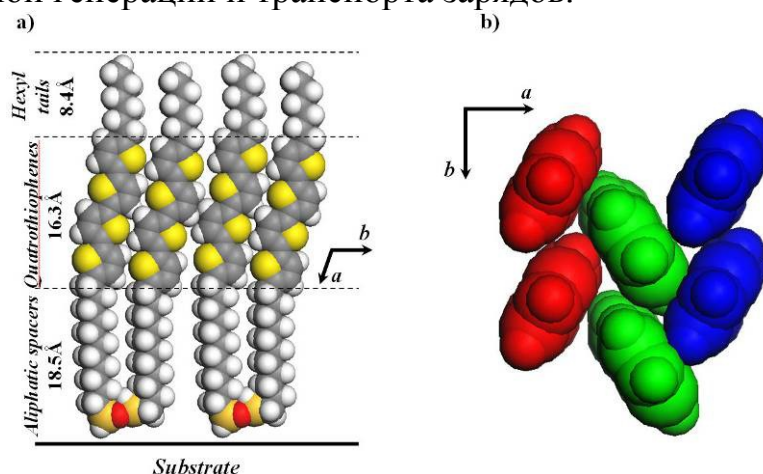
# Высокоупорядоченные пленки Лэнгмюра-Блоджетт на основе $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена и его силоксановых димеров: новые перспективные материалы для органической электроники<sup>1</sup>

Щербина М.А.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Агина Е.В.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>1</sup>, Луносов Ю.Н.<sup>1</sup>,  
Пономаренко С.А.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

1. ИСПИМ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Работа направлена на создание новых высокостабильных полимерных материалов, обладающих амбиполярной проводимостью и способных формировать активные полупроводящие слои с оптимальной морфологией для эффективной генерации и транспорта зарядов.



Получены линейные и разветвленные карбосилан-силоксаны, содержащие в своем составе как исключительно протонированные (полупроводимость *p*-типа), так и фторированные (полупроводимость *n*-типа) олиготиофеновые фрагменты. Исследованы их структура, фазовое поведение и фотооптические свойства, как в блочном состоянии, так и в тонких пленках. Показано, что введение атома фтора в состав молекулы не оказывает существенного влияния на ширину зоны поглощения и ее максимум, однако значительно сдвигает уровни ВЗМО и НСМО. Исследованные соединения формируют упорядоченные и разупорядоченные смектические мезофазы, содержащие кристаллические подслои олиготиофена. Кроме того, они образуют устойчивые пленки Лэнгмюра, которые можно переносить без потери кристалличности на кремниевый субстрат. При этом для фторированных соединений характерно образование более однородных пленок, имеющих больший коэффициент переноса на субстрат.

<sup>1</sup> Работа отмечена Федоровской премией РАН 2012 года. Выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00671).

## Характеристики малых кластеров золота в образцах, содержащих молекулы кукурбит[*n*]урилов (*n* = 6, 7, 8), по EXAFS спектрам

Эренбург С.Б.<sup>1</sup>, Трубина С.В.<sup>1</sup>, Коваленко Е.А.<sup>1</sup>, Герасько О.А.<sup>1</sup>,  
Зайковский В.И.<sup>2</sup>, Квашина К.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск,

<sup>2</sup>ИК СО РАН, Новосибирск,

<sup>3</sup>ID26, ESRF, Гренобль, Франция

При переходе от массивных объектов к наночастицам металлы меняют свои физические и химические свойства: установлено, что металлы в высокодисперсном состоянии зачастую активны в таких реакциях, в которых массивные металлы слабо или вообще не активны [1].

Проведен синтез соединений включения наночастиц золота в молекулы кукурбит[*n*]урила (Au@CB[*n*], *n* = 6, 7, 8) [2]. Для синтезированных соединений в районе AuL<sub>III</sub>-краев поглощения измерены спектры EXAFS-, XANES- и HERFD XAS. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) проведен контроль топологии исследуемых систем. Проведен сравнительный анализ данных, полученных для соединений включения Au@CB[7], Au@CB[6], для эталонного образца массивной золотой фольги и высокодисперсных образцов, синтезированных ранее другими методами [1].

Из анализа экспериментального материала для исследованных высокодисперсных образцов установлено, что во всех образцах золото находится в бидисперсном виде: 1) высокодисперсная часть золота внутри полостей кукурбитурила с узким распределением по размерам и 2) более крупные частицы золота. Для кластеров золота внутри полостей кукурбитурилов: 1) CB[7] - координационные числа  $N_{Au-Au} \sim 6$ , средний размер кластеров золота  $d \sim 0.8$  нм; 2) CB[6] -  $N_{Au-Au} \sim 5$ , средний размер кластеров также несколько меньше -  $d \sim 0.7$  нм.

Обнаружено, что кластеры золота в полостях кукурбитурилов CB[7] и CB[6] характеризуются заметно меньшими (на  $\sim 0.03$  Å) межатомными расстояниями и заметно большими (в три раза при 12 К) значениями фактора Дебая-Валлера по сравнению с массивным золотом. Таким образом, установлено, что структурные напряжения и разупорядочение кристаллической структуры становятся существенными для малых частиц золота, что может определять изменение химической активности золота при его диспергировании.

Работа поддержана Минобрнауки России и РФФИ (грант 12-02-00262а).

[1] S.B. Erenburg, V.L. Moroz, N.V. Bausk, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 575 (2007) 105-108.

[2] Эренбург С.Б., Трубина С.В., Коваленко Е.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 2013, том 97, вып. 5, с. 326 – 330.

## Сверхбыстрая динамика разделения заряда в супрамолекулярных донорно-акцепторных системах

Михайлова В.А., Юданов В.В.

ВолГУ, Волгоград

Как показали эксперименты, в искусственно синтезируемых супрамолекулярных системах, состоящих из трех, четырех и даже пяти донорных и акцепторных элементов, время жизни состояния с разделенными зарядами заметно возрастает. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективных фотопреобразователей световой энергии в электрическую. Поэтому теоретическая разработка микроскопических моделей, последовательно описывающих динамику молекулярных превращений в системах, включающих донор и несколько акцепторов, представляется актуальной и своевременной задачей.

В данной работе в рамках нестационарной теории возмущений по параметрам электронной связи в пределе высоких температур исследована динамика сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций переноса электрона в системе, включающей донор ( $D$ ) и 2 акцептора ( $A_1, A_2$ ):  $D A_1 A_2 \xrightarrow{\text{h}\nu} D^* A_1 A_2 \xrightarrow{\text{I}} D^+ A_1^- A_2 \xrightarrow{\text{II}} D^+ A_1 A_2^-$ . Получено аналитическое выражение для скорости переноса заряда на вторичный акцептор, содержащее явную зависимость от угла  $\theta$  между направлениями координат реакции, связанными с каждой из стадий разделения зарядов (I и II). Энергии реорганизации среды на каждой стадии (I и II) рассчитывались в рамках приближения неперекрывающихся сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде. Показана сильная зависимость эффективной скорости переноса заряда на вторичный акцептор от угла  $\theta$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-97044-р\_поволжье\_a).

## **Новые каталитические системы для процессов гидроочистки и деароматизации нефтяных фракции.**

*Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Исаева Н.Ф., Мирзаева Е.И., Гуломов Ш.Т.*

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт  
им. А.С.Султанова, Республика Узбекистан. г. Ташкент

В настоящей работе изложены результаты исследований по разработке различных каталитических систем применительно к процессам с участием водорода, предназначенных для повышения качества и эффективности производства топлив и масел.

Рассмотрены различные аспекты применения нетрадиционных компонентов носителя (отработанный алюмооксидный адсорбент и природные алюмосиликаты Узбекистана: каолин, бентонит опока) и обсуждено их влияние на соотношение каталитически активных и инертных фаз в составе многокомпонентных катализаторов.

Показано, что частично зауглероженная поверхность и присутствие металлоорганических соединений титана и ванадия в составе отработанного алюмооксидного адсорбента увеличивают долю наноразмерных частиц с ионами Mo, W, Co и Ni при синтезе катализаторов однократной пропиткой соответствующими совместными растворами, стабилизированными фосфорной кислотой.

Сочетанием методов термопрограммированного восстановления и хемосорбции кислорода оценена дисперсность и степень восстановления гидрирующих металлов в температурном интервале 300- 400° С. Выявлена положительная роль комбинирования элементов Mo - W - Ni, Mo-Co- Ni, Mo-Co -Zn и Mo-Ni-Fe с точки зрения размерности активных структур. Выявлена взаимосвязь количества хемосорбированного кислорода восстановленной формой катализаторов с их активностью в тестовой реакции конверсии тиофена.

Сопоставлена активность коммерческих и разработанных катализаторов в процессах гидродеароматизации, гидродеметаллизации и гидрообессеривания масел, жидкого и газообразного топлива.

Развиваемые научные подходы к направленному синтезу высокодисперсных прекурсоров активных фаз, с учетом различной природы и условий формирования активных структур, ответственных за гидрирующую и гидродесульфирующую функции катализаторов с ионами переходных металлов позволили разработать и внедрить ряд катализаторов защитного слоя и гидроочистки.

## Получение наночастиц серебра, меди и сплавов на их основе для электроники экстракционно-полиольным методом

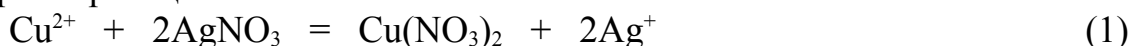
*Юхин И.М., Ляхов Н.З., Титков А.И., Логутенко О.А.*

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Наноматериалы на основе наночастиц серебра являются в последнее время объектом интенсивных исследований, так как их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц, что позволяет широко использовать данные материалы в электронике, химическом катализе и медицине.

Показано, что карбоксилаты серебра могут быть получены в результате обменной реакции между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором нитрата серебра, а в результате их восстановления этиленгликолем при температуре (100–170)°С образуются наночастицы металлического серебра. Размер наночастиц серебра уменьшается с ростом длины метиленовой цепи и составляет для бутирата 73 нм, а для стеарата 16 нм. На примере каприлата серебра показано, что, по сравнению с термическим разложением на воздухе при 200°С, в случае восстановления каприлата серебра этиленгликолем, получаемые частицы серебра хорошо диспергируются в органическом растворителе, что позволит использовать их при приготовлении электропроводящих чернил, клеев и паст на основе органических растворителей или связующих.

Для практического применения в микроэлектронике интерес представляют сплавы серебра с медью. При получении сплавов в качестве исходной смеси карбоксилатов металлов может быть использована как их механическая смесь, так и соединения, полученные в результате реакции катионного обмена. При восстановлении смеси стеаратов или каприлатов серебра и меди в среде бензилового спирта при температуре 200°С или этиленгликоля (170°С) получены сплавы серебра, содержащие от 1 до 90% меди. Нанопорошки меди, модифицированные серебром, могут быть получены в результате обработки порошкообразной меди раствором нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии карбоновой кислоты. При этом удаётся осуществить эффективное электрохимическое восстановление серебра по реакции:



Образующиеся в ходе реакции восстановления ионы меди взаимодействуют с карбоновой (каприловой) кислотой по реакции:



При этом в результате взаимодействия ионов меди с карбоновой кислотой образуется карбоксилат меди, что препятствует окислению меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 13-03-12157-офи\_м.

## **Использование метода высокотемпературного ударного сжатия для получения фазы высокого давления нитрида кремния**

*Якушев В.В., Жуков А.Н., Уткин А.В., Рогачева А.И.*  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

Получение новых фаз высокого давления (ФВД) вещества является важной научной и практической задачей. Пожалуй, наиболее известными фазами высокого давления можно считать сверхтвердые алмаз и кубический нитрид бора. Одним из способов получения ФВД является ударно-волновой метод. Исследуемое вещество (фаза низкого давления) помещается в специальный металлический контейнер – ампулу сохранения – и подвергается воздействию высокого давления посредством ударной волны, возникающей при соударении с ампулой быстро летящей металлической пластины. После эксперимента ампулу вскрывают, извлекают образовавшийся продукт и исследуют его фазовый состав. Поскольку после спада давления образец остается достаточно сильно разогретым, возникает риск обратного превращения в фазы низкого давления. Чтобы этому препятствовать в состав образца в избытке добавляются вещества с высокой теплопроводностью, например, мелкодисперсный медный порошок, используемый для отвода тепла от разогретых частиц вещества. Такой подход оказывается весьма эффективным, однако, большие затраты меди и трудности последующей очистки растворением в кислоте с целью выделения образовавшейся фазы высокого давления уменьшают привлекательность метода.

В своей работе по получению фазы высокого давления нитрида кремния нами был использован относительно малоизученный, но, на наш взгляд, весьма перспективный метод высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) [1], основанный на добавлении в состав образцов веществ с высокой сжимаемостью и теплоемкостью, например, щелочно-галогидных солей. На основании расчетов было показано, что метод ВТУС (добавка KBr) позволяет реализовать более высокие температуры ударного сжатия, а также более низкие остаточные температуры в образцах после разгрузки. Установлено, что, хотя, теплопроводность KBr значительно ниже теплопроводности меди, это не может ощутимо влиять на полноту теплообмена с частицами нитрида кремния размером  $\sim 1$  мкм за время ударного сжатия ( $\sim 1$  мкс). На основании экспериментов показана более высокая эффективность метода ВТУС. Установлено, что при давлении сжатия 36 ГПа степень превращения в методе ВТУС достигает 35%, при 50 ГПа - 96%. В то же время, при использовании медного порошка она не превышает 9% при 36 ГПа.

1. Курдюмов А.В. и др. Киев: Куприянова О.О., 2005, 192 с.



## Структура и электронное строение наночастиц золота

Яржемский В.Г.  
ИОНХ РАН, г. Москва

Малые наночастицы золота (~1-2 нм) характеризующиеся высокой симметрией и фрактальным строением [1] являются моделями для теоретического исследования разнообразных функциональных свойств более крупных наночастиц (~10-20 нм). В частности, самоорганизующиеся монослои палладиевых комплексов с терминальной тиоловой группой на наночастицах  $Au_n$  являются перспективными материалами наноэлектроники [2]. Комплекс с терминальной тиоловой группой моделировался группой SH. [2]. Для малых (плоских) наночастиц установлено, что существует возможность замещения атома Au в наночастице на группу SH без нарушения стабильности и симметрии наночастицы. В случае симметричных клеточных наночастиц сера образует три эквивалентные связи с золотом или две эквивалентные и одну существенно более длинную. Замена атома Au на группу SH в наночастице практически не меняет энергетической щели между высшей занятой и низшей вакантной орбиталями. Теоретические параметры находятся в согласии с данными EXAFS. Рассматривалась также стабильность эндоэдральных наночастиц  $MeAu_{12}$  (Me=Hf, W, Os, Pt, Hg).

Для квантово-механического описания оптических переходов в спазере – лазере на наночастицах золота, заключенных в оболочку из соединений кремния общим диаметром 40 нм, и длиной волны 531 нм, рассчитаны парциальные электронные плотности занятых и возбужденных состоянии наночастиц  $Au_n$ . Верхние занятые состояния образованы  $5d_{5/2}$ - и  $6s$ -орбиталями. Среди возбужденных состояний, кроме полностью гибридованных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - состояний, присутствуют  $s$ -,  $d$ - состояния с очень малой примесью  $p$ -состояний. На основании полученной электронной структуры разработана модель работы спазера на наночастицах золота [3]. Согласно этой модели первоначальное возбуждение происходит в  $p$ -состояния, которые в результате дипольных переходов переходят в  $s$ -,  $d$ -состояния, из которых переход в основное состояние в дипольном приближении запрещен.

Работа поддержана грантами ОХНМ-2 и РФФИ 14-02-92019

Литература

1. X.-G.Xiong, W.-H.Xu, et.al. Int. J. Mass Spectr. 2013. V.354-355. P.15
2. C. Battocchio, I. Fratoddi, I.Venditti. V. G. Yarzhemsky, Chem. Phys. 2011 V.379. p.92.
3. В.Г. Яржемский, М.А. Казарян, Э.Н.Муравьев, Краткие сообщения по физике 2012, N.9, p. 13.

## Принципы создания твердых и пластифицированных нанокомпозитных полимерных электролитов

*Ярмоленко О.В.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Нанокомпозитные полимерные электролиты (НПЭ) являются перспективными материалами для электрохимических устройств, в том числе для литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

Ионная проводимость первых твердых полимерных электролитов на основе линейных полимеров, таких как полиэтиленоксид, была крайне низка, и наряду с предложением повышать ее путем введения органических растворителей, возникла идея вводить порошки неорганических оксидов, таких как  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $LiAlO_2$  и др. При этом, во-первых, уменьшалась кристаллизация полимера, которая препятствовала транспорту ионов лития вдоль полимерных цепей. Во-вторых, порошки оксидов, например  $Al_2O_3$ , выступали в роли осушителя и забирали влагу, которая пассивирует поверхность электродов. В-третьих, вводились дополнительные центры координации ионов лития по атомам кислорода, что способствовало повышению ионной проводимости.

На начальном этапе (в 1980-х годах) работы по модификации полимерных электролитов путем введения растворителей и неорганических наполнителей развивались параллельно, то в середине 2000-х годов эти подходы были объединены одной целью - создать материал, совмещающий высокие проводящие свойства геле-электролитов и хорошие механические свойства пленок, укрепленных наночастицами.

В последнее время в связи с доступностью полимерного электролита на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП) на первое место выходит новое направление – получение нанокомпозитных полимерных мембран. После введения нанопорошков на стадии получения ПВДФ-ГФП – сепаратора не только повышаются прочностные свойства мембраны, но и возрастает ее впитывающая способность по отношению к жидкому электролиту. Это приводит к повышению ионной проводимости нанокомпозитной мембраны, которая преимущественно осуществляется по жидкой фазе.

Отдельно стоят работы по разработке сетчатых НПЭ на основе диакрилатов полиэфиров, получаемых радикальной реакцией полимеризации. Здесь также удается увеличить проводимость и механические свойства НПЭ за счет введения наночастиц.

Кроме вышеперечисленных достоинств нанодобавок они также уменьшают сопротивление на межфазной границе электрод/электролит и увеличивают электрохимическую стабильность нанокомпозитного электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-00698.

# Стендовые доклады

## **Компьютерное моделирование адсорбционного монослоя цис-карбоксифенил замещенного порфирина на поверхности Au(111)**

*Акименко С.С.<sup>1</sup>, Горбунов В.А.<sup>1</sup>, Мышляцев А.В.<sup>1,2</sup>, Фефелов В.Ф.<sup>1</sup>*

1. ОмГТУ, Омск

2. ИППУ СО РАН, Омск

Изучение закономерностей формирования упорядоченных структур, возникающих в адсорбционных монослоях на границе раздела фаз, является весьма перспективной задачей. Помимо чисто научного интереса, самоорганизующиеся монослои успешно применяются в различных областях наномедицины и молекулярной электроники [1].

Наличие в структуре адсорбированных молекул функциональных групп приводит к тому, что между ними возникают различные взаимодействия, такие как Ван-дер-Ваальсовы силы, водородные связи, диполь-дипольные и координационные взаимодействия. Водородная связь является относительно стабильной и носит направленный характер. Это способствует образованию упорядоченных структур, сложных по архитектуре и симметрии [2].

Нами была разработана и исследована решеточная модель адсорбционного монослоя 5,15-бис(4-карбоксифенил)-15,20-бис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина на поверхности Au(111). Построенная модель, кроме формы молекулы и её химической структуры, учитывает и направленный характер водородных связей, возникающих между карбоксильными группами, входящими в состав молекул, адсорбированных на ближайших и следующих за ближайшими активными центрами.

Расчет энергий межмолекулярных взаимодействий выполнялся с помощью метода молекулярной динамики и метода DFT (теория функционала плотности). Молекулярная динамика использовалась для расчета геометрии и взаимного расположения молекул на поверхности Au(111). Метод DFT использовался для расчета энергий взаимодействия между адсорбированными молекулами. Затем полученные значения использовались в качестве входных параметров разработанной нами решеточной модели, которая далее изучалась методами Монте-Карло и трансфер-матрицы. В результате исследования построены изотермы адсорбции, зависимости энтропии и внутренней энергии от химического потенциала. На основе полученных данных можно сделать вывод, что построенная модель качественно воспроизводит особенности фазового поведения реального адсорбционного монослоя.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №16.2413.2014/К.

[1] L. Bartels, Nature Chem., 2 (2010) 87.

[2] V.A. Gorbunov, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, et al, Adsorption. 19 (2013) 571.

## Фотоника ряда комплексов дипирролилметенов

*Аксенова Ю.В.<sup>1</sup>, Ермолина Е.Г.<sup>1</sup>, Буркова С.Л.<sup>2</sup>, Кузнецова Р.Т.<sup>1</sup>*

1. ТГУ, Томск

2. ИГХТУ, Иваново

Люминофоры на основе борфторидных координационных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) обладающая интенсивной флуоресценцией в видимой области и хорошей фотостабильностью, зарекомендовали себя в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, компонентов оптических материалов и молекулярных устройств (флуоресцентные маркеры, зонды, сенсоры). Введение различных заместителей в структуру красителя существенно влияет на фотохимические и фотофизические свойства комплекса, что позволяет создавать устройства с заданными качествами.

В работе представлены результаты изучения ряда BODIPY-комплексов с различными заместителями. Синтез и проверка на индивидуальность данных соединений проведена методами масс-спектрометрии, ПМР и ИК-спектроскопии в ИГХТУ. Также были приготовлены твердотельные полимерные пленки на основе POSS-полимера (Aldrich).

Выявлены особенности спектрально-люминесцентных характеристик изученных BODIPY. Показано, что алкилзамещенные комплексы излучают в области 540-570 нм, введение фенильных заместителей в структуру красителя приводит к длинноволновому сдвигу полосы флуоресценции (600 нм). При аминозамещении максимум, напротив, смещается гипсохромно (470 нм). При этом комплексы проявляют отличные излучательные характеристики, что указывает на возможность создания как активных сред перестраиваемых лазеров в широком диапазоне излучения, так и других оптических устройств с помощью различных BODIPY.

Введение в структуру BODIPY «тяжелых» атомов йода значительно снижает квантовый выход флуоресценции в результате увеличения интерконверсии, что подтверждается наличием фосфоресценции (790 нм) в замороженных этанольных растворах. Изучена зависимость интенсивности фосфоресценции от содержания кислорода в газовой камере при 298К.

При изучении BODIPY-производных в POSS-полимерных пленках выявлена общая закономерность смещения максимумов поглощения и флуоресценции в длинноволновую область относительно растворов. Для образцов получены спектры генерации и определены значения КПД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31023) и Стипендии Президента РФ 6667.2013.4.

## Векторные конструкции на основе катионных пептидов для внутриклеточной доставки ДНК и РНК молекул

Андреев С.М., Шиловский И.П., Маерле А.В., Хаитов М.Р.  
ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Создание эффективных способов доставки нуклеиновых кислот (НК), например плазмидной ДНК, РНК, малых интерферирующих РНК (миРНК) в ткани, клетки-мишени, остается основной проблемой генной терапии. Целью данной работы был синтез конструкций катионных пептидов, способных функционировать как векторы доставки плазмидной ДНК, миРНК и оценка факторов, играющих наибольшую роль в эффективности такой трансфекции.

Мы выбрали три типа пептидных конструкций, содержащих позитивно заряженные аминокислоты (лизин, аргинин): *линейные пептиды*, содержащие карбоксильную или амидную группу на С-конце; *липопептиды*, содержащие привязанные по аминокетильным группам лизина жирные пальмитоильные хвосты; *дендримерные пептиды*, т. е. имеющие ветвления по аминокетильным группам лизина.

Линейные пептиды ввиду наличия сильного позитивного заряда имеют в растворе вытянутую конформацию. Введение жирных хвостов способствует формированию в водной среде сферической мицеллярной/липосомной структуры. Дендримеры имеют глобулярную структуру и обладают высокой поверхностной плотностью заряда.

Все пептиды синтезированы твердофазным методом на смоле Rink Amide, используя Fmoc-совместимую химию. Их очистка и подтверждение структуры проведены методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии (MALDI), соответственно.

Из 22 синтезированных пептидов (длина от 3 до 22 аминокетильных), 7 пептидов дали позитивный результат в модели трансфекции культуры клеток 293Т генами люциферазы и зеленого флуоресцирующего белка (GFP). Они продемонстрировали, что ее эффективность зависит от числа зарядов и их геометрии в молекуле пептида, существенный вклад вносит конформация молекулы. Амфифильная структура пептида, введение гидрофобных хвостов благоприятствует переносу комплекса через липидную мембрану. В то же время, наибольшую активность в трансфекции проявляли дендримерные пептиды 3-ей генерации (три точки ветвления в каждой ветви), причем замена лизина на аргинин, локализованных на поверхности дендримера, приводило к существенно большей его активности в трансфекции. Все эксперименты проводили в сравнении с коммерческим Lipofectamine 2000, который служил позитивным референс-контролем в трансфекции клеток.

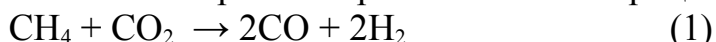
## Гибридный мембранно-каталитический реактор для совместного получения синтез-газа и ультрачистого водорода в процессах углекислотного риформинга метана и этанола

Антонов Д.О.<sup>1</sup>, Федотов А.С.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Басов Н.Л.<sup>1</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1</sup>,  
Уваров В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИНХС РАН, г. Москва

<sup>2</sup>ИСМАН РАН, г. Черноголовка, МО

В настоящее время, производство синтез-газа и ультрачистого водорода, используемых в качестве первичного сырья для энергетических установок на основе топливных элементов, является приоритетной задачей мировой энергетической отрасли. В целях повышения эффективности существующих процессов получения данных энергоносителей, нами был разработан оригинальный гибридный мембранно-каталитический реактор на основе пористого керамического конвертера, приготовленного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков Ni и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, совмещенного с Pd-содержащей мембраной для совместного получения синтез-газа и ультрачистого водорода в процессах углекислотного риформинга метана (УРМ) (1) и этанола (УРЭ) (2), а также изучены закономерности протекания этих процессов.



Обнаружено, что в процессе УРМ селективное выделение водорода из реакционной зоны на Pd-содержащей мембране при 550°C, позволяет увеличить конверсию метана на ~15 % по сравнению с равновесным значением. Найдено, что при подаче субстрата (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1) со скоростью W<sub>субстр.</sub>=9 л/ч, производительность по водороду ρ<sub>H<sub>2</sub></sub>=3,7 л/ч, при этом доля извлеченного ультрачистого водорода превышает 50%.

Обнаружено, что в процессе УРЭ отведение in situ ультрачистого водорода при T=600 °C понижает содержание метана в продуктах реакции на ~5% и увеличивает общий выход водорода. Найдено, что при подаче субстрата (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CO<sub>2</sub>=1/5) со скоростью W<sub>субстр.</sub>=30 л/ч, производительность по водороду ρ<sub>H<sub>2</sub></sub>=9 л/ч, включая ρ<sub>H<sub>2</sub></sub>=1,6 л/ч ультрачистого водорода.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы ГК № 14.577.21.0064 и ведущей научной школе грант № НШ-5232.2012.3.

## Модификация поверхности сверхвысокомолекулярного полиэтилена сверхкритическим CO<sub>2</sub>\*

*Афоничева О.В., Наумкин А.В., Краснов А.П., Саид-Галиев Е.Е.,  
Николаев А.Ю., Волков И.О.*  
ИНЭОС РАН, Москва

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является единственным антифрикционным биосовместимым полимером, который широко используется в эндопротезировании. СВМПЭ обладает уникальными свойствами, включая высокую износостойкость, химическую инертность, очень низкий коэффициент трения, ударопрочность и высокую термическую стабильность. Однако для увеличения срока службы эндопротеза необходимо улучшение некоторых свойств, способствующих уменьшению скорости образования продуктов износа в виде субмикронных частиц. Обработка сверхкритическим CO<sub>2</sub> является отличным способом обработки этого полимера при относительно низких температурах. Мы разработали оригинальный метод формирования пористой структуры в монолитных образцах СВМПЭ для последующего использования в качестве хранилища CO<sub>2</sub>. Можно ожидать, что остаточное количество CO<sub>2</sub> будет сохраняться в течение длительного периода времени и оказывать влияние на триботехнические свойства и предотвращение образования радикалов. Для медицинского применения, информация о модификации поверхности полимера обладает первостепенной важностью, поскольку незначительные изменения в химическом составе, физическом состоянии и наличие загрязнений и нежелательных примесей могут вызывать деградацию эндопротеза. Изменения состава поверхности, вызванные обработкой СК-CO<sub>2</sub> в интервале температур 65-100 °С при 40 МПа были проанализированы с использованием метода РФЭС в традиционном режиме и режиме контролируемой дифференциальной зарядки, поскольку первый способ не обеспечивает получение адекватной информации о составе поверхности и морфологии из-за небольших химических сдвигов и перекрытия фотоэлектронных пиков. Во втором способе осуществлялась подача напряжения смещения различной полярности на держатель образцов во время сбора данных. Согласованный анализ спектров С 1s и О 1s позволил повысить надежность выделения различных групп и, в частности, обнаружить присутствие внедренного CO<sub>2</sub>.

Некоторые пики в спектрах О 1s отнесены к молекулярному кислороду в виде H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. Было обнаружено, что обработка СК-CO<sub>2</sub> способствует уменьшению количества групп CO<sub>x</sub> и добавок, используемых в переработке полимеров. Показана связь между составом поверхности и трибологическими свойствами СВМПЭ, измеренными при малой нагрузке и скорости.

---

\* Работа выполнена при поддержке программ ОХ-07 и П-25

## О природе расширения богатого предела распространения пламени в смесях метана с воздухом при повышении начального давления

Бунев В.А., Большова Т.А., Бабкин В.С.  
ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск

В [1] приведена уникальная зависимость богатого концентрационного предела распространения пламени в смесях метана с воздухом от начального давления. Показано, что область распространения пламени с ростом давления сильно расширяется. Природа такого расширения до сих пор не совсем понятна. Современные методы численного моделирования с учетом детальной кинетики позволяют более детально исследовать вопрос о природе расширения богатого предела в смесях метана.

Для численного исследования богатых околопредельных смесей была выбрана кинетическая схема GRI Mech-3. Численное моделирование проводилось с использованием программ CHEMKIN-II и OPPDIF. Было показано, что концентрация воды в максимуме может почти в три раза превышать равновесное значение. Анализ результатов численного моделирования показал, что для случая смеси 27%  $\text{CH}_4$ /воздух и начального давления 2 МПа во фронте пламени доля тепла, выделившегося в результате образования воды, превышает 60% от общего тепловыделения. Соответственно, нагрев продуктов сгорания в точке с максимальной температурой пламени в основном происходит за счет образования воды.

Численное моделирование показало, что значительное расширение богатого предела с повышением начального давления обусловлено наличием в пламени богатых смесей метана сверхадиабатических температур. Нагрев продуктов сгорания в точке с максимальной температурой пламени в основном происходит за счет образования воды, а предел определяются максимальными значениями температур и ее градиентами во фронте пламени, а не температурами равновесных продуктов сгорания.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-01027-а.*

### Литература

1. G.W Jones., R.E. Kennedy, J. Spolan, Effect of high pressures on the flammability of natural gas-air-nitrogen mixtures. US Bur. Mines Rept. Invest., № 4557 (1949).



## **Зона дермо-эпидермального контакта кожи человека в разные возрастные периоды**

*Багаева М.И.<sup>1</sup>, Брагина Е.Е.<sup>2</sup>, Гетлинг З.М.<sup>1</sup>, Гомберг М.А.<sup>3</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>*

1. ИХФ РАН, Москва

2. НИИ ФХБ им. А.Н.Белозерского МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

3. МГМСУ, Москва

Зона дермо-эпидермального контакта играет важную роль в формировании защитного кожного барьера. Происходящие в процессе жизни изменения проницаемости кожного барьера играют существенную роль при возрастных изменениях кожи, однако процессы, происходящие в зоне дермо-эпидермального контакта, изучены недостаточно.

Проведено электронно-микроскопическое исследование 32 биоптатов кожи практически здоровых лиц 5 возрастных категорий: от 6 мес до 7 лет, от 7 до 19 лет, от 20 до 40 лет, от 41 года до 59 лет, от 60 до 74 лет, от 75 до 89 лет.

Показано, что изменения различных структур кожи начинаются после 40 лет и усиливаются с возрастом. Отмечается появление новых структурно-функциональных элементов и существенная деградация старых. Наиболее выраженные изменения дермо-эпидермального соединения, которые характеризуются истончением и дубликацией базальной мембраны, а также уменьшением количества полудесмосом, отмечаются в более позднем периоде — в пожилом (60-74 года) и старческом (75-89 лет) возрасте.

Морфология и топология вновь образующихся с течением времени структурно-функциональных элементов в зоне дермо-эпидермального контакта позволяют говорить о неполноценности попыток восстановления непрерывности базальной мембраны, что приводит к развитию её несостоятельности, нарушению барьерно-защитных свойств кожи и её старению.

Отмечено, что в условиях естественного освещения, роль ультрафиолетового излучения в деградации квазиполимерного матрикса базальной мембраны незначительна и, следовательно, существуют иные механизмы данного процесса.

Предложено подробнее изучить значимость фактора микробиологической нагрузки в возрастной деградации базальных мембран, приводящей к патологическим изменениям в органах и тканях, в том числе, аутоиммунной природы.

## **Водная нанодисперсия фуллерена C<sub>60</sub> проявляет противовоспалительную активность в модели атопического дерматита на мышах**

*Башкатова Е.Н., Шершакова Н.Н., Пургина Д.Д., Хаитов М.Р., Андреев С.М.*  
ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Цель данного исследования заключалась в оценке противовоспалительных эффектов водной нанодисперсии фуллерена C<sub>60</sub> (nC<sub>60</sub>) на модели атопического дерматита (АД) на мышах. АД представляет собой широко распространенное аллергическое заболевание кожного покрова, опосредованное продукцией IgE-антител, цитокинов ИЛ-4, ИЛ-5 и ряда других факторов, ведущих к воспалительной реакции. Терапия АД представляет значительные трудности.

**Методы.** Водная нанодисперсия фуллерена (nC<sub>60</sub>) была получена оригинальным методом. Экспериментальная модель АД была воспроизведена с помощью эпидермальной сенсибилизации, используя в качестве аллергена овальбумин (OVA), который апплицировали в дозе 100 мкг/мышь в течение 7 дней, 3 раза с 2-недельными интервалами. Четыре группы мышей были использованы для оценки эффектов nC<sub>60</sub>: подкожное и интрагастральное введение в дозе 2 мкг/мышь, внутривенные инъекции в дозе 2 мкг/мышь и эпидермальные аппликации с дозой 20 мкг/мышь. Пятая группа мышей, которым вводили физиологический раствор, была использована в качестве отрицательного контроля. Изменение уровней цитокинов в супернатантах клеток селезенки, стимулированных OVA в течение 72 часов, и уровней OVA-антител в образцах сывороток измеряли методом иммуноферментного анализа.

**Результаты.** Уровни специфических IgE и IgG2a антител были снижены у мышей в группах, получавших фуллерен (эпидермально, подкожно и внутривенно) по сравнению с необработанной группой (атопический дерматит). Анализ экспрессии цитокинов показал значительное снижение концентраций ИЛ-4 и ИЛ-5 во всех группах, получавших nC<sub>60</sub>, которые достигли уровня отрицательного контроля. Уровни IFN $\gamma$  и ИЛ-12 у мышей, получавших эпидермальные аппликации nC<sub>60</sub>, были значительно выше по сравнению с необработанной группой.

**Заключение.** Полученные результаты показывают, что nC<sub>60</sub> оказывает существенное иммуномодулирующее действие на реакцию АД, одновременно с ослаблением внешней патологии реакции. Можно сделать вывод, что nC<sub>60</sub> обладает противовоспалительным действием, особенно при применении эпидермальных аппликаций. Водная нанодисперсия фуллерена C<sub>60</sub> может представлять собой новый терапевтический препарат для управления аллергическим воспалением в том числе, дерматитом, астмой и аутоиммунными заболеваниями.

## Получение биологически активных систем с помощью низкотемпературного химического переноса веществ

Григорян Г.Л.<sup>1</sup>, Бегларян А.А.<sup>1</sup>, Арутюнян А.Б.<sup>2</sup>, Петросян А.О.<sup>1</sup>

1. Ереванский государственный университет, Ереван

2. Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван

Исследования показали, что с помощью паров пероксида водорода происходит химический перенос твердых соединений при весьма низких температурах (начиная с 273 К) [1]. Эти реакции использовались для получения различных каталитических систем [2,3], для модифицирования твердых поверхностей [4] и т.д. Их можно использовать также для получения биологически активных систем.

Известно, что наночастицы оксидов переходных металлов (особенно CuO) проявляют антибактериальные свойства [5]. Предложенный нами метод получения оксидных покрытий попытались использовать для получения таких антибактериальных систем. Необходимо отметить, что вопреки другим оксидам (ZnO, MgO, CdO и т.д.), CuO в кристаллическом состоянии не подвергается указанному переносу. Для преодоления этой трудности в качестве источника CuO использовали пластинку металлической меди. При соприкосновении паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с металлической медью, на ее поверхности образуется оксид, который с помощью того же пероксида водорода подвергается химическому переносу. Процесс наиболее эффективно протекает ниже комнатной температуры (максимальная скорость переноса зарегистрирована при 273 К). Повышение температуры приводит к резкому уменьшению скорости переноса, что объясняется конкуренцией отдельных этапов процесса (образование промежуточного соединения на поверхности, переход в газовую фазу и его дальнейший распад). Указанным способом поверхность кварцевого стекла покрывали частицами CuO и испытывали его для ингибирования бактерии E-coli. Получен положительный результат.

Работа выполнена в рамках гранта 13-1D166 Госкомитета по науке МОН РА.

### Литература

1. А.Н. Абрамян, Г.Л. Григорян, А.Б. Налбандян, *Докл. АН СССР*, **289** (1986) 896.
2. Н.Я. Саркисян, А.Н. Абрамян, Г.Л. Григорян, *Кинетика и катализ*, **33** (1992) 1205.
3. Г.Г. Григорян, Г.Р. Оганнисян, А.А. Бегларян, *Информационные технологии и управление*, **7** (2007) 67.
4. G.L. Grigoryan, T.O. Kamalyan, O.A. Kamalyan, P.S. Gukasyan, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **79** (2005) 1695.
5. A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, A. Memic, *J. Nanomedicine*, **7** (2012) 3527.

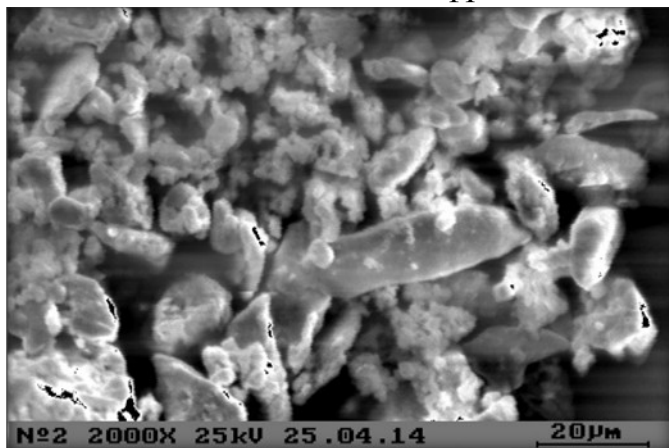
## Влияние структурных особенностей $\text{SiO}_2$ на гидротермальный синтез силикатов кальция

Зулумян Н.О.<sup>1</sup>, Исаакян А.Р.<sup>1</sup>, Бегларян А.А.<sup>2</sup>, Габриелян А.А.<sup>1</sup>, Терзян А.М.<sup>1</sup>

1. Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван

2. Ереванский государственный университет, Ереван

Одним из наиболее распространенных способов получения  $\beta$ -волластонита ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) является двухступенчатый гидротермальный метод, основанный на термической обработке синтезированных заранее гидро- и гидрокосиликатов кальция путем гидротермальной обработки водной суспензии  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Первая стадия, как правило, осуществляется в условиях автоклава в течение многочасовой обработки, что связано с большими энергетическими расходами [1]. Однако экспериментальные данные показали, что этого можно полностью избежать, если в качестве исходного сырья использовать аморфный кремнезем, выделенный из серпентинов  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ . Более того, гидро- и гидрокосиликаты кальция, полученные на основе этого  $\text{SiO}_2$  превращаются в  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , а также частично ларнит ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) при таких низких температурах, как 800-830 °С, и в результате в основном синтезируется  $\beta\text{-CaSiO}_3$  игольчатой структуры (рис.). На основе многочисленных исследований удалось установить, что такой интригующий энергетический эффект, непосредственно связан с наличием метасиликатных фрагментов цепочечного типа  $(\text{SiO}_3)_n$  в структуре



$\text{SiO}_2$ , что, в свою очередь, обусловлено способом его получения и структурной организацией силикатного слоя серпентинов [2]. Напомним, что  $\beta$ -волластонит это также метасиликат кальция.

Работа выполнена в рамках гранта 13YR-1D0005 Госкомитета по науке МОН РА.

Рис. Микроструктура синтезированного  $\beta\text{-CaSiO}_3$

### Литература

1. Н. Wu, J. Yang, H.W. Ma, M.W. Wang, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 146, 144 (2013)
2. Н.О. Зулумян, А.Р.Исаакян, З.Г. Оганесян, *ЖПХ*, 6, 1045, (2007)

## Роль кислородных радикалов в реакции окислительного дегидрирования пропана на поверхности $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ катализаторов

*Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>, Авдеев В.И.<sup>1</sup>, Кенжисин Р.М.<sup>1</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Окислительное дегидрирование легких алканов на оксидах переходных металлов представляет значительный интерес в качестве альтернативного метода получения легких олефинов. Катализаторы на основе оксида ванадия, нанесенного на поверхность различных носителей, в первую очередь  $\text{TiO}_2$ , являются одними из наиболее активных и селективных катализаторов для этого процесса.

Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, понимания природы активных центров и механизма реакции окислительного дегидрирования на поверхности нанесенных ванадиевых катализаторов пока не достигнуто. Большинство исследователей полагает, что реакция идет по радикальному механизму, инициированному отрывом атома водорода от алкана ванадилным атомом кислорода. В то же время, теоретические исследования квантовохимическими методами показывают необходимость преодоления существенно более высокого активационного барьера при протекании реакции по такому механизму, чем это наблюдается в эксперименте (50-70 кДж/моль). Также непонятна природа существенной зависимости скорости реакции и энергии активации от природы носителя.

Ранее нами было проведено моделирование радикальных форм кислорода на поверхности  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  катализатора методом функционала плотности в периодическом приближении и показано, что они могут быть ответственны за протекание реакции изотопного обмена кислорода. Если это действительно так, то такие активные центры должны присутствовать на поверхности катализаторов в условиях каталитических реакций, и могут быть ответственны за протекание каталитических процессов селективного окисления.

В настоящей работе было проведено квантовохимическое моделирование механизма реакции окислительного дегидрирования пропана на кислородных радикалах на поверхности  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  катализатора. Было показано, что на таких активных центрах реакция может протекать с невысокой энергией активации  $\sim 50$  кДж/моль, близкой к экспериментальным значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты 14-03-01110 и 13-03-12227-офи-м).

## Развитие методов цифровой голографии для детектирования синглетного кислорода

Белашов А.В.<sup>1</sup>, Петров Н.В.<sup>2</sup>, Семенова И.В.<sup>1</sup>, Васютинский О.С.<sup>1</sup>

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

Исследование пространственного распределения возбужденных молекул синглетного кислорода в биологических средах представляет большой интерес ввиду значительной роли этой активной формы кислорода в процессах жизнедеятельности клеток. Единственный прямой способ его определения - регистрация излучения фосфоресценции, возникающего при переходе из возбужденного состояния в основное, – связан со значительными трудностями. Эти трудности обусловлены (а) длиной волны фосфоресценции, лежащей в ИК области спектра (1270 нм) и (б) малой интенсивностью излучения, т.к. данный переход запрещен правилами отбора. С другой стороны детектирование молекул синглетного кислорода может осуществляться опосредованно, при регистрации температурных градиентов, возникающих при их безызлучательной релаксации. Для регистрации этих градиентов могут использоваться голографические методы, в том числе с цифровой регистрацией [1].

Для данного исследования был выбран алгоритм, восстанавливающий волновой фронт из единственной внеосевой цифровой голограммы [2]. Этот алгоритм позволяет производить моментальную регистрацию всех данных, необходимых для восстановления фазы, что важно для исследования быстропротекающих динамических процессов.

Апробация данного метода проводилась с использованием тестовых фазовых объектов, изготовленных методом контактного копирования с фотошаблона на голографические пластины с эмульсией бихромированной желатины. Эксперименты показали, что данный метод позволяет с хорошим пространственным разрешением восстановить фазовый рельеф тестовых объектов при различных углах между предметным и опорным пучками.

С использованием разработанной методики были восстановлены зарегистрированные цифровые голограммы и построены карты температурных распределений, возникающих при лазерной фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в воде.

### Список литературы.

- 1) Semenova IV, Vasyutinskii O S, Moskovtseva A D, Maksimova D M. *Proc. SPIE* 8947, 89470N, 2014.
- 2) Liebling M, Blu T, Unser M 2004 *JOSA A* **21.3** C. 367-377.

## Электроформование нетканых материалов из расплава полиамида-6 с добавками стеаратов магния, кальция и цинка

*Белоусов С.И.<sup>1,2</sup>, Малахов С.Н.<sup>1,2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>2</sup>*

1. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва
2. НИЦ Курчатовский институт, Москва

Микро- и нановолокнистые нетканые полимерные материалы получили широкое распространение и используются в современных наукоемких технологиях в качестве фильтровального и армирующего материалов, индикаторных лент, матриц для выращивания стволовых клеток, изготовления искусственных органов, покровного материала в ожоговой медицине и т.д. Для получения подобных материалов существует ряд технологий таких как: электроформование из раствора полимеров (ЭЛФРАП), вытяжка горячим воздухом (melt-blown) (МБ), вытяжка воздухом с одновременной принудительной приемкой (spun bond) (СБ), электроформования из расплава полимера (ЭЛФРП). Метод ЭЛФРП имеет ряд преимуществ и характеризуется меньшей энергоемкостью по сравнению с МБ и СБ и большей экологичностью, чем ЭЛФРАП.

Ранее [1] нами было показано, что введение одновалентных солей жирных кислот, таких как стеарат натрия, олеат натрия, миристанат натрия в расплавы полимеров, и в частности полиамид, позволяет формировать волокна со средним диаметром 1,5 - 2,5 мкм, в то время как диаметр волокон из чистого полимера превышает 20 мкм. Для снижения диаметра получаемых волокон могут использоваться двухвалентные соли жирных кислот, такие как стеараты магния, кальция или цинка. В работе показано, что введение стеаратов магния, кальция или цинка приводит к снижению среднего диаметра волокон – до 2 - 3 мкм. Измерена вязкость и электропроводность расплавов в зависимости от концентрации и типа добавки. Полученные материалы исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, измерены их смачиваемость и фильтрационные свойства. Кристаллическая структура полиамида в материалах охарактеризована с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В докладе обсуждается сравнительная роль и различие влияние добавок одновалентных и двухвалентных стеаратов при ЭЛФРП.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект № 12-03-00051-а

### Литература

1. С.Н. Малахов, С.И. Белоусов, А.М. Праздничный, С.Н. Чвалун, А.Е. Негин, А.Д. Шепелев. Влияние электрореологических характеристик расплавов смесей полимеров на структуру и свойства нетканых материалов // Химические волокна – 2011. – № 6. – С. 21-24

## **Электрореологические жидкости на основе гидрозолей детонационных наноалмазов и суспензий монтмориллонитовых глин в полидиметилсилоксановых маслах**

Столярова Д.Ю.<sup>1,2</sup>, Белоусов С.И.<sup>2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>, Алексенский А.Е.<sup>3</sup>,  
Вуль А.Я.<sup>3</sup>

1. ИСПМ РАН, Москва
2. НИЦ Курчатовский институт, Москва
3. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Электрореологические (ЭР) жидкости являются материалами, реологические и механические свойства которых (вязкость, предел текучести, модуль сдвига, и др.) изменяются при наложении внешнего электрического поля. ЭР жидкости - коллоидные системы, состоящие из дисперсной среды с низкой диэлектрической проницаемостью и твердой дисперсной фазы с высокой диэлектрической проницаемостью. ЭР жидкости имеют большое практическое значение, в связи с мгновенной способностью переходить из вязкого в пластическое состояние под воздействием электрического поля, и применяются в различных устройствах в качестве рабочих тел.

В докладе обсуждаются и сравниваются свойства гидрозолей детонационных наноалмазов (ДНА) и суспензий монтмориллонитовых глин в полидиметилсилоксановых маслах (МГ) в качестве ЭР. Предметом исследования служили: образцы гидрозолей ДНА, полученных из исходного промышленной шихты наноалмазов восстановительным методом (с параметрами: дисперсионная среда – деионизованная вода; концентрация дисперсной фазы – 0.74, 1, 2,3, 4.0 % вес.; значение дзета - потенциала + 42 мВ и - 42 мВ), образцы суспензий МГ, полученных ультразвуковым диспергированием различных форм монтмориллонита (Нанофил, Клозайт) в полидиметилсилоксановых маслах (ПМС 5, 10, 20, 200). В качестве метода исследования использовали ротационный вискозиметр Physica MSR 501 Anton Paar с электрореологической приставкой высокого напряжения и измерительной ячейкой «цилиндр – цилиндр». Диапазон напряженности электрического поля составлял от 0 до 12000 В/мм.

Все ЭР жидкости обладают пределом текучести, кривые течения описываются уравнением Herschel-Bulkley, наблюдается значительный электрореологический отклик. Особенно значительный прирост эффективной вязкости под действием электрического поля получен для МГ суспензий. Обсуждается механизм электрореологического эффекта в исследованных системах.



## Изучение закономерностей нитрования имидазола

*Белых С.И., Ляпунова М.В., Мальков В.С.*  
ЛКИ ТГУ, Томск

Химия имидазола и его функциональных производных находит широкое применение в современной жизни. В ряду данных соединений синтезированы вещества, используемые в различных сферах деятельности человека. Имидазол – это один из самых распространенных гетероциклов в природе, он играет ключевую роль в живых организмах [1].

В данной работе рассматриваются моонитропроизводные имидазола, которые занимают промежуточное звено при получении лекарственных препаратов, а также применяемые при лечении инфекционных и грибковых заболеваний.

Целью исследования является изучение влияния различных условий проведения реакции нитрования имидазола и подбор их оптимальной комбинации для получения максимального выхода целевого продукта – 4(5)-нитроимидазола надлежащего качества. Для решения поставленной задачи выбран метод прямого нитрования нитратом натрия в серноокислом растворе при нагревании [2]. При использовании этого метода наблюдается довольно гладкое протекание реакции без значительного теплового эффекта, что уменьшает дополнительные затраты на охлаждение реакционной массы и, следовательно, упрощает технологический процесс. В ходе синтеза изменялись следующие параметры: температура реакционной смеси, количество нитрующего агента, концентрация используемой серной кислоты и продолжительность синтеза.

На основании экспериментальных данных установлено, что зависимость выхода целевого продукта от вышеперечисленных факторов носит экстремальный характер. Подобраны условия, позволяющие получить целевой продукт, 4(5)-нитроимидазол, с достаточным выходом, составляющим 68 %. Полученное соединение было идентифицировано с применением ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Полученные данные лягут в основу синтеза динитронитроимидазолов, применяющихся при производстве антибиотиков и противогрибковых препаратов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине // Соросовский образовательный журнал. – 1996. №6. – С. 28.
2. А.С. МПК С 07 D. Способ получения 2-метил-4(5)-нитроимидазола / М.Я. Крафт, П.М. Кочергин, А.М. Цыганова, В.С. Шлихунова. Заявлено 22.07.1965; Опубл. 27.10.1967, Бюл. № 18.

## Исследование безызлучательных переходов при лазерной генерации синглетного кислорода в воде.

*Бельтюкова Д.М.<sup>1,2</sup>, Семенова И.В.<sup>1</sup>, Васютинский О.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>СПбГПУ, Санкт-Петербург

Исследования по фотодинамической генерации синглетного кислорода очень важны в различных областях, от фотоокисления, разрушения ДНК, фотодинамической терапии рака до науки о полимерах. Наиболее широко используемым методом генерации синглетного кислорода является фотодинамическое возбуждение с участием фотосенсибилизаторов. Методы детектирования синглетного кислорода основаны на процессах, связанных с дезактивацией возбужденных состояний и переходом молекулы в основное состояние. Регистрация сигнала флуоресценции  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$  на длине волны 1270 нм с разрешением во времени обеспечивает наиболее прямую информацию о синглетном кислороде в данной системе.

Существенную роль в дезактивации синглетного кислорода играют безызлучательные механизмы. Поскольку одним из следствий передачи энергии синглетного кислорода молекулам среды является локальный нагрев среды, для его детектирования были разработаны фототепловые и фотоакустические методы. Нами впервые было предложено использовать метод голографической интерферометрии для детектирования локального нагрева среды, возникающего при дезактивации синглетного кислорода. Преимущество голографического метода заключается в том, что он позволяет получать двумерные и зависящие от времени пространственные распределения изменений показателя преломления по всей исследуемой области с высоким временным и пространственным разрешением.

В наших экспериментах синглетный кислород генерировался в растворе фотосенсибилизатора Радахлорин в дистиллированной воде при возбуждении на длине волны 405 нм. Регистрация проводилась с помощью импульсного рубинового лазера (694 нм, 20 нс) при различной длительности экспозиции возбуждающего лазера. Для восстановления распределений фазы из полученных интерферограмм использовалось ПО “Fringe Analyzer”, разработанное в СПб ИТМО, и программный пакет Mathcad 14. В результате обработки интерферограмм были получены температурные карты возмущенной области.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-13-00266.

# Свойства и структура кластеров $Mg_2-Mg_{32}$ и их взаимодействие с $EtBr$ в вакууме

Беляев С.Н., Пантелеев С.В., Игнатов С.К.  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Механизм реакции образования реактива Гриньяра, открытой более ста лет назад, продолжает оставаться предметом дискуссий. Благодаря новейшим методам генерации кластеров в последние годы появилась возможность проведения реакций на малых кластерах магния в вакууме, что обеспечивает прямое сравнение параметров элементарных реакций, рассчитанных методами квантовой химии, с наблюдаемыми экспериментально.

В данной работе квантовохимическими методами DFT (B3PW91/6-311++G(2d,2p) и B3PW91/6-31G(d,p)) исследуются кластеры магния  $Mg_2-Mg_{32}$ , а также фрагменты ППЭ их взаимодействия с молекулой  $EtBr$  в вакууме. Кластеры в рассчитанных системах находятся в синглетном и триплетном состояниях. Используя теорию функционала плотности, оценены энергии координации этилбромида на кластерах магния, структуры образующихся комплексов, их термодинамические параметры и колебательные частоты. Найдены переходные состояния и оценены энергии активации различных стадий, соответствующих радикальным и молекулярным каналам диссоциации координированного  $EtBr$  и отрыва кластера  $Mg_n$  при образовании  $EtMgBr$ .

Квантовохимический расчет показывает, что устойчивость кластеров  $Mg_n$  с ростом  $n$  увеличивается почти линейно (см. Рис.1). Энергия Гиббса образования малых синглетных кластеров существенно выше (2-15 ккал/моль в расчете на 1 атом магния), чем триплетных.

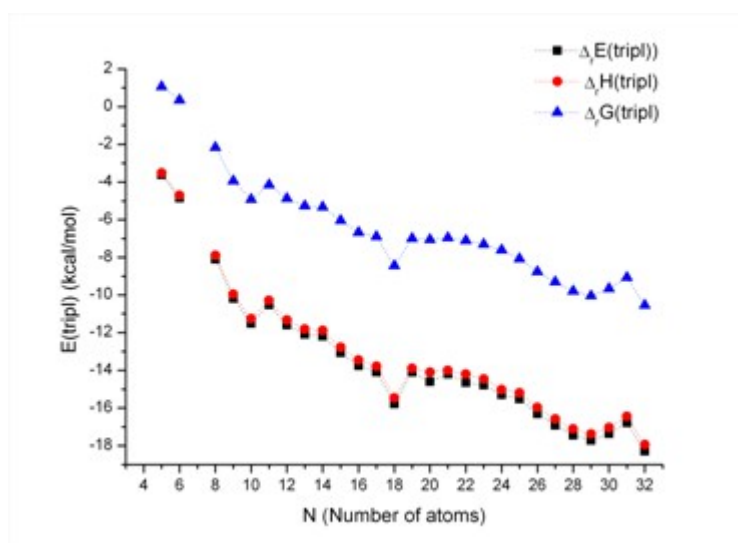


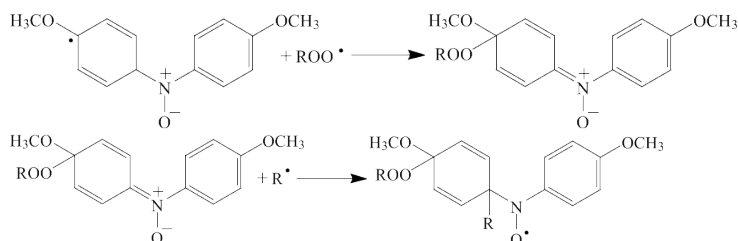
Рис. 1. Энергии, энтальпии и энергии Гиббса образования триплетных кластеров магния в расчете на 1 атом.

## Кинетическое исследование механизма аэробной полимеризации стирола в присутствии ароматического нитроксильного радикала

Березин М.П.<sup>1</sup>, Тихонов И.В.<sup>2</sup>, Плисс Е.М.<sup>3</sup>

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. ЯФ ФТИ РАН, г. Ярославль
3. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, г. Ярославль

Нитроксильные радикалы ( $>NO\cdot$ ) пиперидинового, пирролинового и имидозолинового рядов тормозят аэробную полимеризацию винильных мономеров по следующей обобщенной схеме [1, 2]:  $M\cdot + O_2 \rightarrow MO_2\cdot$  (1);  $MO_2\cdot + M \rightarrow MOOM\cdot (\equiv M\cdot)$ , (2);  $M\cdot + M\cdot \rightarrow$  продукты (3.1);  $M\cdot + MO_2\cdot \rightarrow$  продукты (3.2);  $MO_2\cdot + MO_2\cdot \rightarrow$  продукты (3.3)  $M\cdot + >NO\cdot \rightarrow >NOR$  (4.1);  $M\cdot + >NO\cdot \rightarrow M_{-H} + >NOH$  (4.2);  $M\cdot + >NOH \rightarrow MON\cdot + >NO\cdot$  (4.3);  $MO_2\cdot + >NO\cdot \rightarrow M_{-H} + >NOH$  (5.1);  $MO_2\cdot + >NOH \rightarrow MOOH + >NO\cdot$  (5.2);  $MO_2\cdot + MON\cdot \rightarrow >NO\cdot + MOOH + M_{-H}$  (5.3). Реакции (4.2) – (5.3) обуславливают многократный обрыв цепей. Для ароматических  $>NO\cdot$  механизм данного процесса не установлен. В настоящей работе с применением методов микрокалориметрии, микровольмометрии и спектроскопии ЭПР исследованы реакции алкильных и пероксильных радикалов стирола с 4,4'-диметоксидифениламин-1-оксидом. Показано, что в атмосфере Ar расходование  $>NO\cdot$  происходит со скоростью инициирования, и значения стехиометрического коэффициента ингибирования ( $f$ ) близки к 2, т.е. регенерации  $>NO\cdot$  не происходит. В присутствии кислорода значения  $f \approx 5$ , но по окончании периода индукции скорость окисления практически выходит на скорость неингибированного процесса. Это свидетельствует о том, что, не смотря на высокие значения  $f$ , регенерации ингибитора, в том смысле, как это показано для алифатических  $>NO\cdot$  [1] не наблюдается. Исходя из анализа известных литературных данных по реакциям ароматических нитроксидов и образующихся из них нитронов [2] можно представить гипотетический механизм процесса, основу которого составляют реакции пероксильных и алкильных радикалов с ароматическим нитроксидом и образующимся из него нитроном:



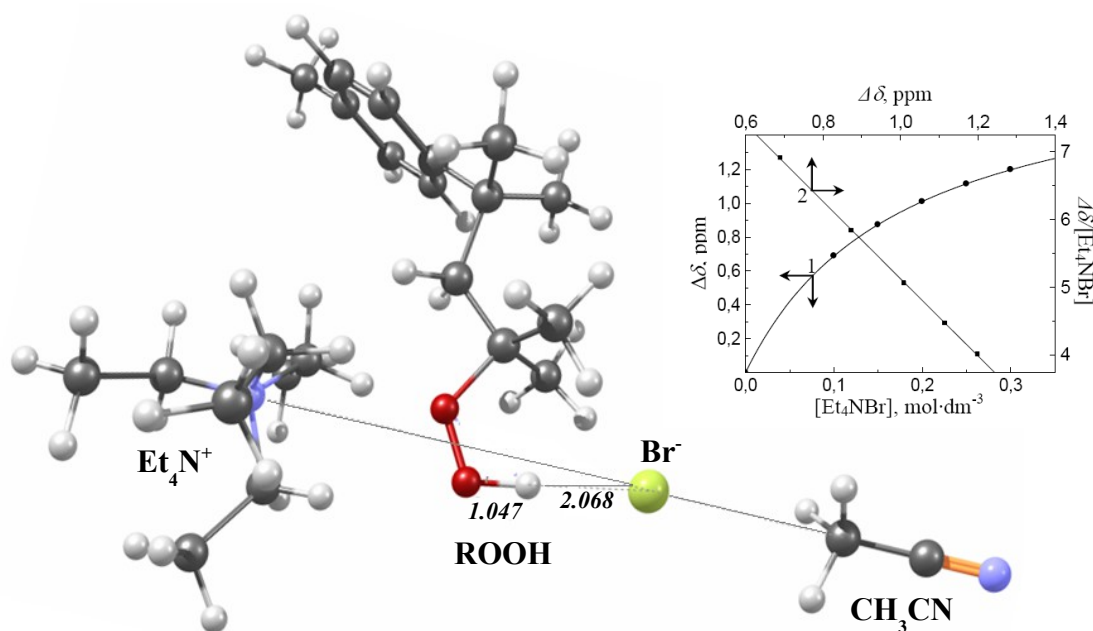
[1]. Плисс Е.М., Тихонов И.В., Русаков А.И. // Хим. физика. 2012, Т. 31, № 5, С. 41. [2]. Плисс Е.М., Сень В.Д., Тихонов И.В. Нитроксильные радикалы в химических и биохимических процессах. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbruchen, Germany. 2013. – 140 p.

## Комплексообразование гидропероксидов с бромиды тетраалкиламмония

Берестнева Ю.В., Ракиа Е.В., Туровский Н.А.  
Донецкий национальный университет, Донецк

В работе методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии исследовано взаимодействие гидропероксидов ( $\text{ROOH}$ ) *трет*-бутила и 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромиды тетраалкиламмония ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ). Спектроскопические ЯМР исследования растворов  $\text{ROOH}$  и смесей  $\text{ROOH} - \text{Alk}_4\text{NBr}$  выполнены на приборе Bruker Avance II 400 в температурном интервале 297 – 313 К (растворители – ацетонитрил- $\text{d}_3$ , хлороформ- $\text{d}$ , внутренний стандарт – тетраметилсилан).

Добавление к раствору  $\text{ROOH}$  избытка  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  приводит к смещению сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей без его заметного уширения. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  в растворе ведет к монотонному изменению величины химического сдвига –  $\text{OOH}$  группы гидропероксидов. Получена нелинейная зависимость величины изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы  $\Delta\delta$  от концентрации  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  в системе.



Определены термодинамические параметры образования ассоциатов  $\text{ROOH} - \text{Alk}_4\text{NBr}$ : значения констант равновесия образования комплекса, величины энтальпии и энтропии комплексообразования. Показано, что стабильность данных комплексов уменьшается с увеличением собственного объема катиона соли.

## Синтез, структура и свойства новых представителей семейства каликс[4]аренсодержащих [MnII<sub>2</sub>MnIII<sub>2</sub>] кластеров

*Алдошин С.М.<sup>а</sup>, Антипин И.С.<sup>б</sup>, Соловьева С.Е.<sup>б</sup>, Юрьева Е.А.<sup>а</sup>, Санина Н.А.<sup>а</sup>,  
Корчагин Д.В.<sup>а</sup>, Шилов Г.В.<sup>а</sup>, Утенышев А.Н.<sup>а</sup>, Боженко К.В.<sup>а</sup>*

<sup>а</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка,

<sup>б</sup> ИОФХ КНЦ РАН, Казань

Получен новый представитель каликс[4]аренсодержащих тетраядерных комплексов марганца типа [Mn<sub>2</sub>IIIMn<sub>2</sub>II] (II) с дипиридиновым бидендатным лигандом, координированным в экваториальной плоскости комплекса. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии: пространственная группа P21/c, параметры элементарной ячейки  $a = 14.9402(7)\text{\AA}$ ,  $b = 32.816(1)\text{\AA}$ ,  $c = 21.595(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 106.888(4)^\circ$ . Изучены его магнитные свойства методом СКВИД магнетометрии. Показано, что замена периферийного лиганда существенно влияет на строение центрального фрагмента металлокомплекса, и, как следствие, на магнитные свойства. Выполнены квантово-химические расчеты магнитных свойств данного и аналогичного каликс[4]аренсодержащего комплекса марганца с пиридиновым бидендатным лигандом (I) по программам GAUSSIAN-03 [1] и ORCA [2]. Выяснено влияние периферического окружения на магнитные свойства тетраядерного марганцевого остова в обоих комплексах. Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [3]. Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН 2014 г. «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов »).

1. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
2. F.Neese, ORCA-An ab initio, DFT, and Semiempirical Program Package 2.8-01 (Universität Bonn, Bonn 2010).
3. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад. В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. – 7.

## Влияние СВЧ излучения на процесс твердофазной активации гиббсита и свойства получаемых продуктов

*Болотов В.А., Жужгов А.В., Танашев Ю.Ю., Криворучко О.П.*  
ИК СО РАН, Новосибирск

В последние годы специалисты в области катализа и материаловедения проявляют большой интерес к СВЧ излучению как перспективному способу повышения химической активности и регулирования направления твердофазных превращений различных классов соединений. СВЧ нагрев имеет ряд особенностей и позволяет получать продукты, свойства которых существенно отличаются от характеристик соединений, синтезированных в условиях обычного нагрева.

В настоящей работе рассмотрены ключевые особенности использования метода СВЧ нагрева с целью активации кристаллического гиббсита  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (ГБ). Исходные, промежуточные и конечные продукты СВЧ-стимулированного твердофазного разложения ГБ исследованы методами РФА, ЯМР, ПЭМВР, ИКС и комплексным термическим анализом. Обнаружена необычная аморфизация ГБ в мягких температурных условиях с последующим переходом промежуточных продуктов в аморфную составляющую (АС) и кристаллический бемит по параллельному механизму твердофазных превращений.

Показано, что при разрушении грубодисперсных кристаллов ГБ формируются молекулярная вода и алюминий-кислородные тетраэдрические комплексы  $[\text{AlO}]_4$  малого, возможно атомарного, размера.

Методом ИКС обнаружено формирование основных Льюисовских центров ( $-\text{Al}-\text{O}^\delta-\text{Al}-$ ), пространственно отделенных от Льюисовских кислотных центров ( $-\text{Al}^{\delta+}-$ ). На основании этого предложен возможный механизм СВЧ-активации, который заключается в предпочтительном инициировании процессов разрыва Н-связей между кислородными пакетами в объеме кристаллов ГБ и отщеплении протонов, а также в ускорении их миграции по поверхности и в объеме твердой фазы.

Показано, что с увеличением времени СВЧ активации ГБ возрастает величина удельной поверхности: от  $S_{\text{БЭТ}} \approx 2-5 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходного ГБ, до  $S_{\text{БЭТ}} = 108$  и  $260 \text{ м}^2/\text{г}$  для образцов, подвергнутых активации в течение 6 и 25 мин. соответственно.

Установлено, что СВЧ-активированные продукты, по сравнению с исходным ГБ, обладают аномально высокой реакционной способностью по отношению к воде и водным растворам, содержащим, например, катионы  $\text{M}^{n+}$ , что инициирует уже в мягких температурных условиях химические превращения с формированием индивидуальных и многокомпонентных соединений нового химического состава.

## Взаимодействие фталоцианин–фуллерен в контексте химии материалов

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

Трудами физиков из Heliatek GmbH композиты фталоцианин–фуллерен (Pc–C<sub>60</sub>) обрели репутацию наиболее успешных материалов для органической фотовольтаики. Успех этот, однако, достигнут большой ценой: в гелиатековской солнечной ячейке на каждый активный слой приходится 4–5 вспомогательных слоев. Конструкцию можно было бы упростить, повысив эффективность элементарного гетероперехода Pc–C<sub>60</sub> хотя бы в 2 раза. Принципиальная возможность такого повышения показана в работе [1] на примере нанокompозита тетрабензопорфин–C<sub>60</sub>. А именно, высокая эффективность ячейки достигнута за счет вертикального упорядочения системы агрегатов красителя, выступающей в качестве матрицы–хозяина для молекул C<sub>60</sub>. В этой ситуации следующим шагом должно стать создание самоорганизующейся системы Pc–C<sub>60</sub> с высокой плотностью гетеромолекулярных контактов и электрофизическими свойствами на уровне кристаллического Pc. Таким образом, целесообразно задать вопрос о природе взаимодействия Pc–C<sub>60</sub> как движущей силе, способной трансформировать структурный хаос гелиатековских композитов в систему вертикальных донорно-акцепторных каналов, обеспечивающих эффективную фотогенерацию и транспорт зарядов.

Настоящая работа обобщает результаты поиска структурообразующих взаимодействий Pc–C<sub>60</sub> в растворе, коллоидной системе и твердой пленке, выполненного в ИХР РАН с помощью калориметрии титрования, фотокалориметрии, техники Ленгмюра–Шеффера и атомно-силовой микроскопии. Авторы доклада пришли к выводу, что прямое взаимодействие Pc–C<sub>60</sub> внимания не заслуживает. Интерес представляют взаимодействия на уровне агрегатов, в которых главную роль играет краситель, тогда как фуллерен выступает в качестве структурного модификатора. Предполагается, что композиционный материал Pc–C<sub>60</sub> для фотовольтаики нового поколения может представлять собой пространственно регулярную нанопористую фталоцианиновую матрицу, способную гостировать молекулы C<sub>60</sub>.

Авторы благодарят РФФИ (грант 12-03-97515) и Президиум РАН (программа № 8) за финансовую поддержку.

[1] Y. Matsuo et al. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16048.



## Влияние нанопластин графита на процессы пиролиза, термоокислительной деструкции и горения полиэтилена

Бревнов П.Н.<sup>1</sup>, Юхаева Г.Р.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Ломакин С.М.<sup>2</sup>,  
Монахова Т.В.<sup>2</sup>, Коверзанова Е.В.<sup>1</sup>, Усачев С.В.<sup>1</sup>, Новокшионова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>ИБХФ РАН, Москва

Проведено исследование термических свойств нанокomпозиционных материалов на основе ПЭ и нанопластин графита (НПГ) синтезированных методом полимеризации *in situ*.

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза нанокomпозитов показал, что повышение содержания НПГ в композите приводит к увеличению доли тяжелых углеводородов (Рис. 1).

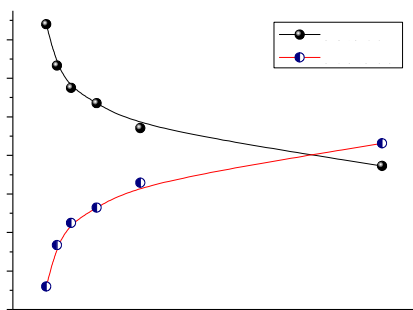


Рис. 1. Содержание фракции легких (C9-C17) и тяжелых (C18-C35) углеводородов в продуктах пиролиза нанокomпозитов ПЭ-НПГ в зависимости от содержания наполнителя.

В то же время, термогравиметрический анализ показал, что при термодеструкции в инертной среде композиты ПЭ-НПГ характеризуются заметным повышением термостабильности по сравнению с ненаполненным ПЭ в результате образования защитного барьерного слоя из нанопластин, затрудняющего процессы массопереноса.

Исследование процесса горения нанокomпозитов на кон-калориметре показало снижение скорости тепловыделения по сравнению с ненаполненным ПЭ, что может быть результатом как барьерного влияния нанопластин, так и повышения содержания тяжелых углеводородов в продуктах термодеструкции.

Для оценки влияния нанопластин графита на процесс термоокисления ПЭ была исследована кинетика поглощения кислорода при 160°C. Повышение содержания НПГ в композитах приводит к увеличению периода индукции термоокисления и снижению скорости поглощения кислорода, что говорит об антиокислительном действии нанопластин графита.

*Работа выполняется при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН № 24.1*

## Антивирусные и иммуномоделирующие свойства полиоксометаллатов Кеггина

*Буданов Б.А.<sup>1</sup>, Ковалевский С.А.<sup>1</sup>, Балашов Е.М.<sup>1</sup>, Далидчик Ф.И.<sup>1</sup>,  
Мезенцева М.В.<sup>2</sup>, Исаева Е.И.<sup>2</sup>, Лопатина О.А.<sup>2</sup>, Суетина И.А.<sup>2</sup>,  
Бакланова О.В.<sup>2</sup>*

1. ИХФ РАН, Москва
2. НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского, Москва

Молекулярные металло-оксиды (полиоксометаллаты, ПОМ), свойства которых допускают тонкую подборку, вызывают в последнее время повышенный интерес как безграничный класс наноматериалов, перспективных для создания на их основе медицинских препаратов нового поколения. ПОМ обладают ярко выраженными антивирусными, антибактериальными, антираковыми и антиаутоиммунными свойствами. Проблема состоит в минимизации токсичности этих соединений.

Возможность безграничных вариаций химического состава и архитектуры молекул ПОМ ставит задачу их оптимизации. Сегодня во всём мире здесь практикуется метод «проб и ошибок». Физические и химические свойства перспективных (по результатам медицинского тестирования) веществ обычно изучаются с применением макроскопических аналитических методов. Таких как, ИК-спектроскопия, ЭПР, ЯМР, УФ и флуоресцентная спектроскопия и др. Все эти методы объединяет общий и принципиальный недостаток – они не позволяют получать информацию, относящуюся к единичным объектам.

Одна из основных задач, стоящих здесь, связана с выяснением природы часто обнаруживаемых биологических и медицинских свойств этих соединений. Обычно обсуждаются два основных механизма - атомный (химический), связанный со структурными превращениями, и электронный, связанный с процессами переноса заряда. В наших экспериментах, в которых изучались антивирусные и иммуномодулирующие эффекты ПОМ Кеггина, были получены результаты, указывающие на преобладающую роль химических факторов.

Исследовались четыре соединения:  $H_3PW_{12}O_{40}(A)$ ;  $H_3PMo_{12}O_{40}(B)$ ;  $H_4SiW_{12}O_{40}(C)$  и  $H_4SiMo_{12}O_{40}(D)$ , строение электронных подсистем которых существенно различаются, о чём можно было судить по результатам туннельного зондирования, проведенного по методике, описанной в работе [1]. Определялось влияние этих соединений на гемагглютинирующую (ГА) и инфекционную активность вируса гриппа А (H3N2- A/ Aichi/ 68) *in vitro* на культуре перевиваемых клеток почки собаки. Препараты использовали в нетоксичных разведениях (для С и D - в разведении 1:40, для А и В - в разведении 1:80). Методика тестирования описана в работе [2]

Установлено, что при добавлении ПОМ к вирусодержащей жидкости (гриппа H3N2 - A/ Aichi/ 68) имело место снижение титра ГА при добавлении  $H_3PW_{12}O_{40}$  в 16 раз-  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , в 32 раза, а частицы  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , и

$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  полностью разрушали гемагглютинин вируса (при разведении наночастиц 1 : 40). Эти данные коррелировали и с показателями инфекционной активности вируса гриппа H3N2 - A/ Aichi/ 68, которая снижалась под влиянием НЧ образца  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , на 4,5 Lg TCID<sub>50</sub>, образцов  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}$  -и  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  на 6.0 Lg TCID<sub>50</sub>,

( считается, что снижение показателей на 2Lg по отношению к контролю обладает противовирусной активностью)

Т.О выявлен вирулицидный эффект ПОМ  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}$  -и  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  в отношении вируса гриппа H3N2 -A/ Aichi/ 68, Более слабое воздействие на ГА и инфекционную активность отмечено при воздействии частиц  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , и  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

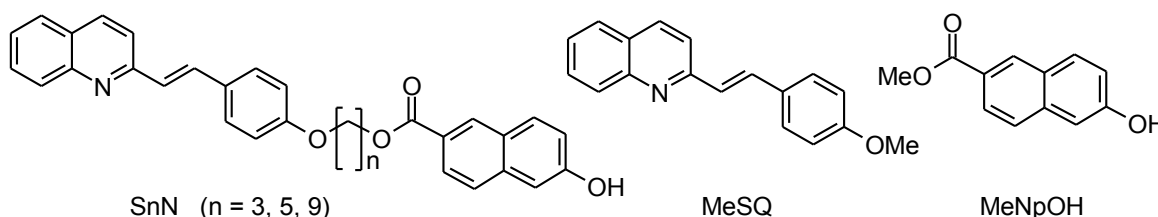
[1] Далидчик Ф.И., Буданов Б.А. Колченко Н.Н., Балашов Е.М., Ковалевский С.А. // ЖЭТФ том 142, вып.5(11), 2012

[2] Хабириев Р.У., “Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ”, Москва, 2005, стр. 532-557

## Синтез, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства ковалентно-связанных диад на основе 2-стирилхинолина и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты

Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф., Карпов О.Н., Ли В.М., Поташова Н.И.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Синтезирован ряд бихромофорных ковалентно-связанных диад SnN ( $n = 3, 5, 9$ ), в которых хромофорные группы 2-стирилхинолина (SQ) и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (Np) связаны диоксиполиметиленовым мостиком.



Фотофизические и фотохимические свойства диад исследованы в сравнении с модельными соединениями: 2-(4-метоксистирил)хинолином MeSQ и метиловым эфиром 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты MeNpOH. В диадах SnN обе хромофорные группы являются фотохимически активными: SQ группа под действием света подвергается фотоизомеризации, кроме того, ее основность возрастает при переходе в синглетно-возбужденное ( $S_1$ ) состояние; для Np группы, наоборот, в  $S_1$ -состоянии возрастает кислотность.

Исследования показали, что для диад SnN в  $S_0$ -состоянии наблюдается соотношение показателей кислотности  $pK_a(SQ) < pK_a(Np)$ , которое в  $S_1$ -состоянии изменяется на обратное, независимо от того, какая из групп возбуждается, SQ или Np, т.к.  $pK_a(SQ) > pK_a^*(Np)$  и  $pK_a^*(SQ) > pK_a(Np)$ . В результате, создаются термодинамические предпосылки для внутримолекулярного фотопереноса протона от Np к SQ группе.

В  $S_1$ -состоянии наблюдается индуктивно-резонансный (фёрстеровский) перенос энергии (FRET) от Np к SQ группе с эффективностью до 99.7 %, что приводит к тушению флуоресценции Np группы в диадах. Фотоизомеризация SQ группы в (нейтральных) диадах происходит с тем же квантовым выходом ( $\sim 0.5$ ), что и в модельном MeSQ и не зависит от длины мостиковой группы. Однако Np группа в анионной (депротонированной) форме затрудняет фотоизомеризацию SQ группы, по-видимому, вследствие образования внутримолекулярного комплекса между двумя хромофорными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00636).

## Исследование кинетики полимеризации *n*-ксилилена в процессе криохимического синтеза

Бuzин А.И.<sup>1</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>1</sup>, Дмитрияков П.В.<sup>2</sup>, Камаса Р.<sup>3</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

1. ИСПМ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

3. ISSPO Wigner RCP HAS, Budapest

Исследована кинетика полимеризации *n*-ксилилена методом ДСК со скоростью нагрева от 1 до 200 °С/мин. Используя дифференциальный изоконверсионный метод Фридмана и интегральный инкрементальный изоконверсионный метод Вязовкина была сделана оценка эффективной энергии активации полимеризации  $E_a$  в зависимости от степени конверсии мономера  $\alpha$ . Обнаружены два режима полимеризации в зависимости от скорости нагрева конденсата мономера. Для образцов с низкими скоростями нагрева (1 до 10 °С/мин)  $E_a$  растет со степенью конверсии от 40 до 65 кДж/моль; при высоких скоростях нагрева (20 до 200 °С/мин)  $E_a$  убывает от 40 кДж/моль до 24 кДж/моль, что указывает на сложный механизм полимеризации [1].

Используя подход, предложенный в [2], вычислены значения компенсационных параметров, и с их помощью определены значения предэкспоненциального фактора  $\ln A$  в зависимости от степени конверсии. Из значений  $\ln A$  и  $E_a$  для каждой экспериментальной кривой построены модели реакции  $f(\alpha)$ . Для низких скоростей нагрева при степенях конверсии выше 0.2  $f(\alpha)$  хорошо аппроксимируется функцией Шестака-Берггрена  $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$  со значениями  $m = 1.16 \pm 0.03$ ,  $n = 1.34 \pm 0.02$ . При высоких скоростях нагрева  $f(\alpha)$  также аппроксимируется функцией Шестака-Берггрена с  $m = 0.59 \pm 0.07$ ,  $n = 1.29 \pm 0.03$ .

1. D.R. Streltsov, A.I. Buzin, P.V. Dmitryakov, N.P. Bessonova, P. Kamasa, D.A. Ivanov, S.N. Chvalun, *Thermochimica Acta* 573 (2013) 175-180.

2. N. Sbirrazzuoli, *Thermochimica Acta* 564 (2013) 59-69.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-00679-а, а также гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1156.2014.3.*

## Некоторые аспекты термической деструкции полиметилиденфталита

Бузин М.И.<sup>1</sup>, Ильина М.Н.<sup>1</sup>, Здвижков А.Т.<sup>2</sup>, Каграманов Н.Д.<sup>1</sup>,  
Клеменкова З.С.<sup>1</sup>, Салазкин С.Н.<sup>1</sup>, Папков В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

<sup>2</sup>ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Полиметилиденфталит (ПМФ) – кардовый полимер [1] с наибольшим содержанием кардовых фталидных групп в ряду фталидсодержащих кардовых полимеров, в котором фталидные группы разделены лишь одним метиленовым мостиком. Методом ДСК было обнаружено, что температура стеклования ПМФ равна 295°C. Рентгенодиффракционный анализ показал, что ПМФ полученный в растворе или блоке – частично кристаллический полимер, размеры упорядоченных областей в котором очень малы, судя по полуширине пиков на рентгеновских дифрактограммах. При проведении ТГА в аргоне в динамическом режиме при скорости нагревания 2°C/мин температура начала разложения ПМФ (1% потери массы) составляет 313°C. Согласно данным ДСК температура плавления кристаллической фазы ПМФ лежит выше температуры его разложения. Исследование термической деструкции ПМФ было проведено как в изотермических условиях, так и при различных скоростях нагревания. Согласно данным масспектрометрического исследования и ИК-спектроскопии на начальном этапе термической деструкции основным продуктом деструкции ПМФ является мономер – метилиденфталит (МФ). При более высоких температурах в продуктах деструкции были обнаружены димер и тример МФ. Энергия активации термической деструкции ПМФ, рассчитанная дифференциальными и интегральными методами, достаточно хорошо совпадает и составляет величину порядка 280 кДж/моль, что несколько превышает величину этого параметра для виниловых полимеров [2]. Очевидно, это является следствием специфических взаимодействий при введении в структуру макромолекулы боковых фталидных заместителей.

### Литература

1. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. Успехи химии. 1973. Т.42. №7. С.1225-1264..
2. Madorsky S.L. Thermal degradation of organic polymers. -N.Y.: Interscience. 1964. -315 p.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-00915а*

## Электрет на основе полимерного композита

*Никитина Л.В., Бусыгина Е.А.*  
СГТУ им. Гагарина Ю.А., г. Саратов

Интерес в изучении полимерных электретных материалов сосредоточен не на чистых полимерах, а на композитах на основе полимеров с различным содержанием нанодисперсного наполнителя. Использование наполнителя в коллоидном виде позволяет не только значительно увеличить напряженность поля, создаваемого элементами из таких материалов, но и существенно увеличить время жизни электретов: в последние годы удалось получить электретные материалы с временами релаксации в несколько десятков лет.

В качестве такого модифицирующего наполнителя мы использовали диоксид кремния в виде спиртового золя.  $\text{SiO}_2$  обладает рядом практически полезных свойств: абсолютно безвреден, при термическом разложении композита не претерпевает никаких изменений, связанных с образованием летучих ядовитых соединений, обладает загущающим эффектом; за счет наличия на поверхности его микроразмерных частиц силанольных связей происходит прочное их связывание системой водородных связей. Помимо этого частицы наполнителя способны адсорбировать на своей поверхности присутствующие в полимере молекулы воды, что приводит к существенному снижению его электропроводности и увеличению стабильности сохраняемого заряда. В качестве полимерной матрицы был выбран изотактический полипропилен американской фирмы SIGLA ( $t_{\text{пл}}=143^\circ\text{C}$ ). Из композитов методом прессования согласно ГОСТ 12019-66 изготавливались диски толщиной до 300 нм, которые затем подвергались электризации. Электризация происходила путем термоэлектретирования постоянным электрическим полем напряжением 2кВ в течение 60 мин при  $100^\circ\text{C}$ . Измерение электрических параметров проводили компенсационным методом с использованием динамического конденсатора по ГОСТ 25209-82 на трех участках поверхности дисков.

В результате нагрева образца происходит образование пар носителей заряда (электрон-дырка, положительный ион – отрицательный ион). Часть из них захватывается ловушками – электрически активными дефектами материала, способными захватывать и удерживать носитель заряда, что способствует образованию объемно-зарядовой поляризации. Анализ экспериментальных данных показал, что даже незначительное введение наполнителя способствует существенному увеличению электретных свойств исходного материала. Наибольшее влияние наполнителя наблюдается при его массовом содержании 3 %.

## Слабые водородные связи в адсорбции нежестких молекул ароматических спиртов и аминов

*Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.*  
СГАУ, Самара

В настоящей работе рассматриваются слабые внутри- и межмолекулярные водородные связи при адсорбции бензилового спирта, 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина на графитированной термической саже (ГТС). Интерес связан с влиянием водородной связи на формирование структуры конформеров молекул стабильных в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. При адсорбции на ГТС слабые водородные связи оказывают сильное влияние на структуру и свойства нежестких молекул с несколькими углами внутреннего вращения. От выбора исходной стабильной конформации зависят барьеры вращения и возможность их преодоления за счет теплоты, выделяемой при адсорбции. До сих пор не ясно, какой вклад в величины термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) будут вносить слабые водородные связи.

При адсорбции нежестких молекул необходимо определить ТХА во всём диапазоне структурных состояний. Только после этого при сопоставлении значений ТХА с энергиями барьеров вращения можно сделать вывод об изменениях структуры молекул при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние. В этом случае, понятие «структура–свойство» раскрывается с учётом возможности образования водородной связи и её вклада в свойства конкретного конформера. С этой точки зрения описание поверхностных явлений с участием водородных связей на границе раздела газ – твёрдое тело не относится к решённым вопросам. Систематизированная методологическая база для нахождения структурных и энергетических характеристик нежестких молекул в адсорбированном состоянии отсутствует.

Несмотря на обширные исследования для молекул бензилового спирта, 2-фенилэтанола и 2-фенилэтиламина неоднозначность относительно возможных стабильных конформеров в газовой фазе всё ещё остаётся. Для исследуемых молекул не всегда можно однозначно утверждать о значимом участии водорода в слабом внутримолекулярном взаимодействии  $X-H \cdots \pi$  при стабилизации структуры. Если к определению водородной связи подходить строго, то ОН-группа (NH<sub>2</sub>-группа) должна быть обращена к плоскости бензольного кольца так, чтобы образовалась прямая линия, с направленной  $X-H \cdots \pi$  связью к середине связи двух атомов углерода C<sub>ipso</sub>–C<sub>ortho</sub>. Тогда однозначно можно говорить об образовании водородной связи с  $\pi$ -электронами бензольного кольца. В настоящем исследовании обсуждаются слабые взаимодействия  $OH \cdots \pi$ ,  $NH \cdots \pi$ ,  $OH \cdots \pi_{ГТС}$ ,  $CH \cdots O$ ,  $CH \cdots N$  при адсорбции нежестких молекул на ГТС.



## Электронная структура и таутомерия производных цитозина по данным квантовохимических пропагаторных расчетов и фотоэлектронной спектроскопии

*Сошников Д.Ю.<sup>1</sup>, Московская Т.Э.<sup>2</sup>, Витковская Н.М.<sup>2</sup>, Ларионова Е.Ю.<sup>2</sup>, Трофимов А.Б.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

<sup>2</sup> ИГУ, Иркутск

Спектры ионизации валентной электронной оболочки 5-метилцитозина, 5-фторцитозина и изоцитозина изучались высокоуровневыми квантовохимическими методами для интерпретации недавно полученных фотоэлектронных спектров этих молекул [1]. Результаты сопоставлялись с данными для цитозина [2] в целях изучения взаимосвязи электронного строения и таутомерных равновесий соединений исследуемого класса.

Расчеты электронной структуры проводились в рамках приближения алгебраического диаграммного построения третьего порядка (ADC(3)) для одночастичной функции Грина (электронного пропагатора) [3]. Относительные энергии наиболее важных таутомерных форм рассчитывались на уровне приближений CCSD/cc-pVTZ// MP2/cc-pVTZ с учетом энергий гармонических колебаний на уровне B3LYP/cc-pVTZ. Полученные данные использовались для нахождения больцмановских заселенностей таутомеров в условиях эксперимента. Моделирование фотоэлектронных спектров осуществлялось путем комбинирования рассчитанных методом ADC(3) спектров отдельных таутомеров с учетом найденных для них заселенностей.

Построенные в работе модельные фотоэлектронные спектры хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет провести отнесение большинства наблюдаемых пиков и спектральных максимумов. Поскольку форма спектральных огибающих достаточно чувствительна к таутомерному составу, можно полагать, что полученные теоретические соотношения таутомеров близки к экспериментальным. По результатам расчетов проанализированы изменения, происходящие в электронной структуре таутомеров цитозина при их метилировании и фторировании.

[1] V. Feyer, O. Plekan, A. Kivimäki, K.C. Prince, T.E. Moskovskaya, I.L. Zaytseva, D.Yu. Soshnikov, A.B. Trofimov, *J. Phys. Chem. A.*- 2011.- Vol. 115.- P. 7722.

[2] A.B. Trofimov, J. Schirmer, V.B. Kobychiev, A.W. Potts, D.M.P. Holland, L.Karlsson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*- 2006.- Vol. 39.- P. 305.

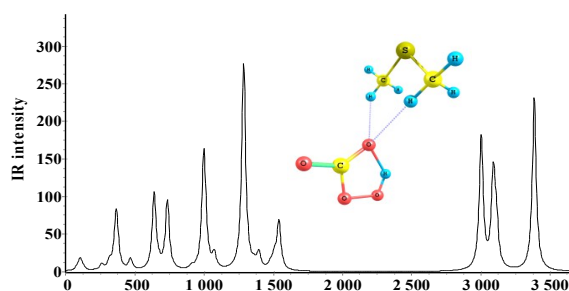
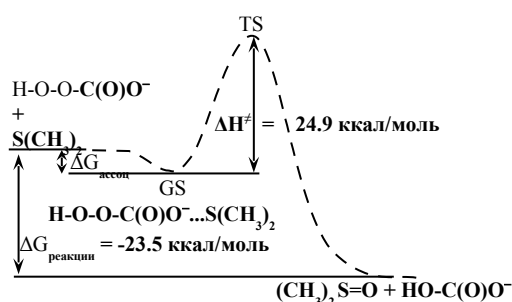
[3] L.S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, *Adv. Chem. Phys.*- 1986.- Vol. 65.- P. 115.

## DFT моделирование реакции окисления диметилсульфида пероксо-соединениями

Пастернак Е.Н., Водолазкина Д.А.  
Донецкий национальный университет, Донецк

Поиск новых окислительных систем для быстрого селективного окисления тиоэфиров (RSR) имеет большое значение для разложения активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ, десульфирования углеводородного сырья и топлив, синтеза биологически активных соединений и лекарственных препаратов. Среди многочисленных окислителей, используемых для окисления RSR, особое место занимает наиболее экологически чистый и дешевый пероксид водорода, который, однако, сам по себе имеет низкую реакционную способность в окислении сульфидов. Использование бикарбонатов, силикатов, боратов или нитритов позволяет получить *in vivo* пероксо соединения, которые на 2-3 порядка более активны в процессах окисления сульфидов, чем пероксид водорода.

В докладе обсуждаются результаты квантово-химического моделирования активных интермедиатов пероксидного окисления диметилсульфида (DMS) пероксо соединениями, которые образуются *in vivo* в реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{HSiO}_3^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  соответственно и выяснение путей превращения ассоциатов пероксо соединений и DMS.



Для всех реагентов, продуктов реакции, промежуточных интермедиатов и переходных состояний реакции окисления DMS пероксо-соединениями рассчитаны колебательные частоты. Анализируется влияние структуры пероксо- и пероксисоединений в реакции окисления DMS в рамках DFT квантовой химии с функционалом B3LYP в базисе 6-31+G(d,p).

Субстрат	Окислитель	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	Мнимая частота TS, $\text{cm}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$^-\text{OSi(O)OOH}$	29.9	427.1 <i>i</i>
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$^-\text{OC(O)OOH}$	24.9	384.6 <i>i</i>

## Спектральные свойства и ИК-люминесценция примеси иона $\text{Bi}^+$ в кристалле $\text{CsCdCl}_3$

*Втюрина Д.Н.<sup>1</sup>, Романов А.Н.<sup>2,5</sup>, Вебер А.А.<sup>3</sup>, Фаттахова З.Т.<sup>1</sup>,  
Кузнецов М.С.<sup>4</sup>, Зараменских К.С.<sup>4</sup>, Лисицкий И.С.<sup>4</sup>, Корчак В.Н.<sup>1</sup>,  
Цветков В.Б.<sup>3</sup>, Сулимов В.Б.<sup>2,5</sup>*

1. ИХФ РАН, Москва,
2. НИВЦ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва,
3. ИОФ РАН, Москва,
4. ОАО "Гиредмет" ГНЦ РФ, Москва,
5. ОАО "Димонта", Москва

Рассматривается получение и оптические свойства монокристаллических образцов  $\text{CsCdCl}_3$ , легированных ионами одновалентного висмута. Показана взаимосвязь между составом, условиями получения и люминесцентными свойствами, позволяющая получить новые данные о химической природе оптически-активных низковалентных висмутсодержащих центров.

В настоящей работе по методу Бриджмена были получены монокристаллические образцы  $\text{CsCdCl}_3$ , легированные  $\text{Bi}^+$ . Синтез соединения производился исходя из хлоридов  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ , которые смешивались в заполненном аргоном сухом боксе и помещались в кварцевый контейнер для роста кристаллов вместе с избытком металлического висмута. В процессе плавления, некоторое количество металлического висмута реагировало с трихлоридом висмута, образуя монокатион  $\text{Bi}^+$  в расплаве, который в дальнейшем входил в состав кристалла  $\text{CsCdCl}_3$  в виде изоморфной примеси замещения.

Результаты: Были получены оптические спектры поглощения для монокристалла  $\text{CsCdCl}_3$ , легированного ионом  $\text{Bi}^+$ , а также спектры фотолюминесценции при 77 К и возбуждении светом с длиной волны 350 нм, спектры возбуждения люминесценции в ближней ИК-области при 77 К и комнатной температуре (регистрация люминесценции при 993 нм). Также определена зависимость характерного времени затухания фотолюминесценции в ближней ИК-области от температуры.

Выводы: Катион  $\text{Bi}^+$  изоморфно замещает  $\text{Cs}^+$  в  $\text{CsCdCl}_3$  кристалле.

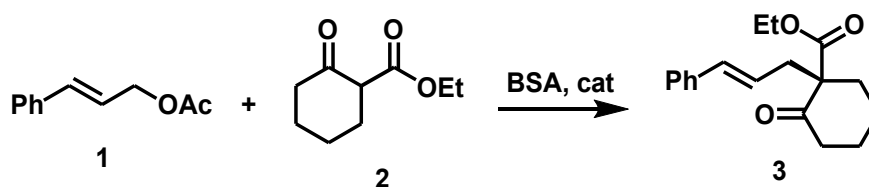
Высокая симметрия кристаллического окружения иона  $\text{Bi}^+$  в  $\text{CsCdCl}_3$  (два положения с точечными группами  $\text{C}_{3v}$  и  $\text{D}_{3h}$ ) допускает существование возбужденных двукратно вырожденных E состояний  $\text{Bi}^+$  иона.

Примесный монокатион висмута обуславливает два пика в спектре поглощения в видимой области а также появление долгоживущей ИК-люминесценции в кристалле  $\text{CsCdCl}_3$ . Спектры поглощения и возбуждения ИК-люминесценции  $\text{Bi}^+$  в  $\text{CsCdCl}_3$  являются результатом одного или нескольких электронных переходов типа  $A \rightarrow E$  в монокатионе  $\text{Bi}^+$ .

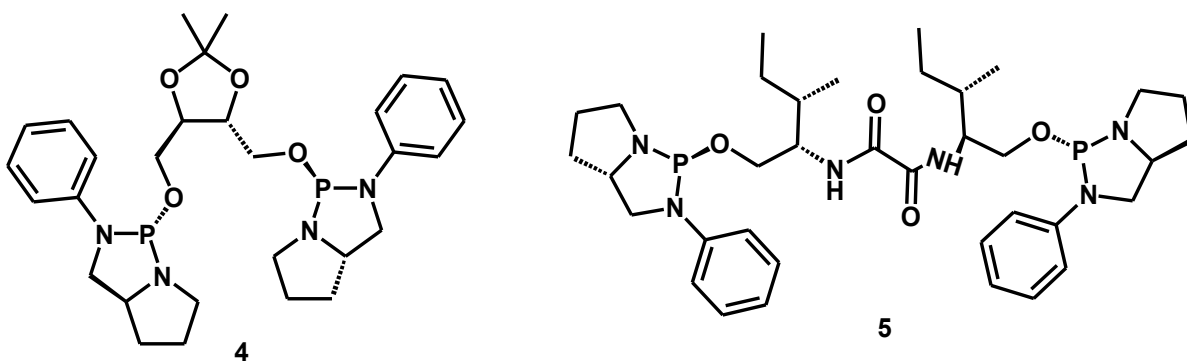
## Катализируемое палладием конструирование четвертичного асимметрического атома углерода

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

Каталитический синтез соединений, содержащих четвертичные асимметрические атомы, представляет собой непростую задачу. К числу наиболее эффективных подходов к ее решению относится Pd-катализируемое аллильное замещение, в процессе которого четвертичный  $C^*$ -стереоцентр образуется на атоме углерода, входящем в состав нуклеофила. Энантиоселективность такого процесса достаточно сложно контролировать, поскольку в ходе реакции нуклеофил подходит к аллильному фрагменту  $\eta^3$ -аллилпалладиевого (II) интермедиата со стороны, противоположной центральному иону и координированному с ним хиральному лиганду. Примером служит асимметрическое алкилирование циннамилацетата **1** этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом **2** с образованием продукта **3**:



В качестве индукторов хиральности были использованы новые  $P^*,P^*$ -бидентатные диамидофосфиты **4** и **5**. Все реакции осуществляли в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или толуола при  $20^\circ\text{C}$ , предкатализатор –  $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ .



В указанных условиях с участием **4** и **5** достигнуто до 70% и 85% *ee*, соответственно, при количественной конверсии исходного субстрата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а и Минобрнауки России в рамках НИР по заданию № 2014/378.

## **Синтез, структура и свойства органоинеральных сорбентов.**

*Гаврилов Ю.А.<sup>1</sup>, Плетнева И.В.<sup>1</sup>, Мешкова И.Н.<sup>1</sup>, Мельников В.П.<sup>1</sup>,  
Бревнов П.Н.<sup>1</sup>, Горенберг А.Я.<sup>1</sup>, Никашина В.А.<sup>2</sup>*

1. ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, г. Москва
2. ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, г. Москва

В сообщении приводятся результаты исследования синтеза, структуры, сорбционных и ионно-обменных свойств адсорбентов и каталитических носителей на основе углей и природных цеолитов, модифицированных политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

Органоинеральные сорбенты получали в результате радикальной полимеризации перфторэтилена *in situ* из газовой фазы на поверхности механо-химически активированных цеолитов, с содержанием клиноптилолита 68 % масс., размером частиц от 0,5 до 60 мкм. Модификацию углеродных носителей на основе дополнительно размолотого активированного кокосового угля NWC 6\*12 осуществляли аналогичным образом. Полученные продукты представляли собой рыхлые волокнистые образования с характерными размерами от 5 до 20 мм, определяемыми содержанием ПТФЭ, в которых, по данным сканирующей электронной микроскопии, частицы неорганической фазы связаны между собой фибриллярными тяжами с поперечными размерами 40-50 нм и линейными от 5 до 40 мкм. Характер морфологии образующейся органической фазы не зависит от природы сорбента.

На основе измерений по поглощению воды и гексен-1 показано, что характер адсорбционных и десорбционных кривых, и величины максимальной сорбционной емкости сорбентов практически не изменяются при их поверхностной модификации ПТФЭ.

Установлено, что ионно-обменные свойства модифицированного клиноптилолитсодержащего туфа не изменяются по сравнению с исходным образцом: для цеолита с содержанием ПТФЭ 12 % масс. полная обменная емкость (ПОЕ) по ионам аммония составляет 1,29 мгэкв/г, а для исходного - 1,37 мгэкв/г. Показано, что ионно-обменные свойства практически не изменяются при модифицировании ПТФЭ смеси уголь/цеолит (25,2 %/ 58,8 % масс. соотв.), и ПОЕ составляет 1,35 мгэкв/г, при этом значительно снижается гидравлическое сопротивление фильтра.

Такие органоинеральные сорбенты могут быть использованы также в качестве носителей для катализаторов различных химических реакций. В частности, они были испытаны в процессе окисления октантиола с содержанием 100 ppm в среде керосина, показали высокую эффективность (20 м<sup>3</sup>/кг kt) и возможность регенерации.

Электронно-микроскопические исследования проводились в центре коллективного пользования МФТИ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

## **Изучение эффектов коллективного взаимодействия в нанокластерах коллоидных квантовых точек CdSe**

*Гак В.Ю., Спириин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Одной из основных научных проблем нанофотоники является разработка принципов запасаения, преобразования и использования энергии света в различных функциональных устройствах. Чрезвычайно перспективным представляется использование в качестве фотоактивных элементов полупроводниковых коллоидных квантовых точек (ККТ), которые обладают рядом уникальных свойств, отсутствующих у объёмных веществ. Актуальной задачей является исследование в этих процессах основных закономерностей и эффектов коллективного взаимодействия ККТ, таких, как безызлучательного (Фёрстеровского) резонансного переноса энергии (FRET), когда в качестве организованных структур используются нанокластеры (НК) ККТ, которые могут включать в себя от нескольких штук до нескольких сотен индивидуальных ККТ.

В данной работе методами стационарной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и времяразрешённой пикосекундной флюоресцентной спектроскопии, а также динамического светорассеяния (DLS), проведено детальное исследование влияния экспериментальных условий на размер и структуру НК, находящихся в коллоидных растворах, и особенности FRET в них. Их формирование и изучение проводилось в неполярных растворителях при контролируемом введении в исходный раствор гидрофобных ККТ CdSe контролируемого размера, структуры и состава, полученных высокотемпературным коллоидным синтезом, специально подобранного коагулянта (осаждающего растворителя). Принципиальная возможность получения таких нанокластеров была подтверждена нами в ранее проведенных исследованиях.

Изучено влияние на характеристики получаемых НК таких экспериментальных факторов, как: тип основного неполярного растворителя, соотношение концентраций ККТ разного размера, тип и количество добавляемого осаждающего растворителя. Для проведения исследований использовались растворы ККТ в различных растворителях (хлороформе с различными стабилизаторами, циклогексане), с использованием различных видов осадителя (этанол, метанол). Также изучено влияние избыточных лигандов и других компонентов синтеза, присутствующих в растворе — были исследованы ККТ как не отмытые от реакционной смеси, так и в на разных стадиях отмытки при помощи нескольких циклов осаждения, центрифугирования и редиспергации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-01426.

## Синтез фоточувствительных пленок $Cd_{1-x}Mg_xTe$ методом вакуумного напыления прекурсоров с последующим отжигом в активной атмосфере (PVD).

*Болодурина А.И.<sup>1</sup>, Гапанович М.В.<sup>2</sup>, Ракитин В.В.<sup>2</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup> ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Одним из перспективных материалов для солнечных элементов с несколькими гетеропереходами являются твердые растворы  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  (СМТ). Однако синтез однофазных фоточувствительных пленок СМТ сопряжен с рядом трудностей, обусловленных высокой летучестью кадмия и магния.

В данной работе исследовалось влияние условий синтеза пленок СМТ, получаемых методом PVD на их фазовый состав и оптические свойства и фоточувствительность.

Синтез образцов проводился на подложках стекло и стекло/Мо. Прекурсоры получали методом последовательного термического вакуумного испарения ( $p \sim 8 \cdot 10^{-7}$  мм.рт.ст.) (PVD) кадмия и магния с последующим отжигом в парах теллура.

Анализ данных РФА показал ( $Cu-K\alpha$ ), что образцы, отожженные в течение 180 мин при 550 °С однофазны. Ширина запрещенной зоны для таких образцов составляла  $E_g=1,7$  э. По данным [1] такое значение  $E_g$  характерно для состава  $Cd_{0.8}Mg_{0.2}Te$ .

Исследование фоточувствительности синтезированных образцов проводилось методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕС) [2]

Проведенное исследование показало, что исходные пленки не были фоточувствительными. Однако после их активации путем отжига в парах  $CdCl_2$  наблюдалось резкое изменение плотности тока при освещении. Увеличение амплитуды фототока в положительной области потенциалов характерно для полупроводников n-типа [2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-03-31745 мол\_а.

### **Литература.**

1. *R. Dhere, K. Ramanathan, J. Scharf, et al.* // IEEE 4<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, 7–12 May 2006, P.1.
2. *V. Damodar Das, L. Damodare* // Materials Chemistry and Physics. 1998. V. 56. P. 48.

## Квантовохимическое изучение влияния молекулярной динамики на структуру и константы ядерного магнитного экранирования гетероциклических молекул

*Аминова Р.М., Гатауллин А.Р.*

Казанский федеральный университет, Институт физики, Казань

Изучение влияния молекулярной динамики на структуру и параметры ЯМР является одной из актуальных задач химической физики.

В работе применены методы классической молекулярной динамики для моделирования динамических процессов некоторых гетероциклических соединений. Были проведены квантовохимические расчеты энергии, электронной и пространственной структуры молекул: 2,9,10-триметил-1,3-дитиа-5,6-бензоциклогептена, 2,9,10-триметил-1,3-дисульфид-5,6-бензоциклогептена, 2-фенилэтинил-5,5-диметил-1,3-диоксана, 5-(*p*-метилбензол)1,3-диоксана. Вычисления проводили в рамках теории функционала плотности с использованием функционала PBE и базиса 3z по программе Priroda [1].

Моделирование динамических процессов и их влияния на структуру и константы ядерного магнитного экранирования были проведены с использованием программы LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [2], который входит в пакет программного обеспечения Medea [3]. Расчеты показали, что в процессе молекулярной динамики длины связей и валентные углы меняются незначительно. Однако двугранные углы изменяются в пределах 4,74 – 41,25°. Для выделенных в процессе динамики ряда конфигураций были рассчитаны константы магнитного экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  и протонов с использованием метода калибровочно - инвариантных атомных орбиталей. Анализ показал, что константы магнитного экранирования для протонов изменяются в пределах 0.29 – 2.27 м.д., для ядер углерода-13 – в пределах 1.13 – 131.44 м.д. Такие существенные изменения химических сдвигов можно объяснить значительными изменениями двугранных углов в процессе молекулярной динамики.

### Литература

1. Laikov, D. N. PRIRODA-04 / D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk // Russian Chemical Bulletin. – 2005. - Vol. 54, №3. - P. 820-826.
2. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // S. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. - №117. - P. 1 – 19.
3. Materials Design 2014 Medea Version 2.14, Angel Fire, NM: Materials Design.



## Структура и свойства ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом твердофазного непрерывного формования

*Голубев Е.К.<sup>1</sup>, Озерин А.Н.<sup>1</sup>, Кечекьян А.С.<sup>1</sup>, Куркин Т.С.<sup>1</sup>, Аулов В.А.<sup>1</sup>,  
Кучкина И.О.<sup>1</sup>, Иванчев С.С.<sup>2</sup>, Иванчева Н.И.<sup>2</sup>, Мартьянов А.М.<sup>3</sup>*

1. ИСПИМ РАН, Москва

2. С. Петербургский филиал ИК СО РАН

3. ОАО "Красноярская химическая компания

Известно, что как единичные монокристаллы ПЭ, толщина которых составляет несколько десятков нанометров, так и образованные из них монокристалльные маты макроскопических размеров способны легко подвергаться пластическому деформированию ниже температуры плавления. Однако технологическая реализация непрерывного процесса производства высокопрочного и высокомодульного ПЭ из монокристаллов или монокристалльных матов вряд ли возможна, поскольку они могут быть получены только при медленной кристаллизации полимера из очень разбавленных растворов.

Вместе с тем, если провести синтез сверхвысокомолекулярного ПЭ в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов, то в ряде случаев удастся получить насцентный реакторный порошок, морфология которого близка к морфологии монокристалльных матов ПЭ.

Цель настоящей работы – установление корреляции между молекулярной массой синтезированного на постметаллоцееновом катализаторе исходного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ и спецификой пластической деформации при ориентационной вытяжке компактированного и монолитизированного материала в виде пленочных нитей.

Образцы были охарактеризованы методами широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния, а так же сканирующей микроскопии, измерениями механических характеристик при испытании на разрыв.

Оказалось, что для решения поставленных задач оптимальным по ряду критериев является каталитический комплекс бис- $\{2-[(4\text{-аллилоксифенилимино)метил}]-6\text{-кумилфенокси}\} \text{TiCl}_2$ . В результате исследования большого количества синтезированных реакторных порошков (более 400 образцов) было установлено, что наилучшими механическими характеристиками обладают образцы с молекулярной массой  $4.5 \cdot 10^6 - 5.0 \cdot 10^6$  и насыпной плотностью  $0.05 - 0.09 \text{ г/см}^3$ .

Выполнено детальное исследование зоны вытяжки образцов ориентированных пленок, полученных непрерывным методом формования, от слабо компактизированного реакторного порошка до ориентированной пленки.

## Процессы, протекающие при низкотемпературном действии молекулярного брома на акриламид

*Гордон Д.А., Кичигина Г.А., Михайлов А.И.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

В ряде работ было показано, что при простом смешении некоторых мономеров, природных и синтетических полимеров с хлором и фтором при низких температурах спонтанно образуются свободные радикалы с концентрацией  $\sim 10^{18}$  спин/г. Для сравнения при радиационно-химическом воздействии на эти смеси для получения радикалов такой концентрации потребовались бы большие дозы -  $10^2$ - $10^4$  кГр. Показано, что эти радикалы способны вести реакцию полимеризации, продуктами которой, в основном, являются олигомеры. В случае акриламида, при его низкотемпературном смешении с хлором были получены и довольно длинные полимерные цепи длиной до  $10^2$  мономерных звеньев. Цель настоящей работы исследовать подобный эффект при смешении АА с молекулярным бромом при низкой температуре. Для исследования использовались методы ЭПР, УФ, видимой и ИК-спектроскопии, калориметрии, элементного анализа, гравиметрии. При нагревании твердой смеси с массовым соотношением АА : Br<sub>2</sub>, равным  $\sim 1 : 2$ , задолго до плавления брома ( $T_{пл}=266\text{К}$ ) при температуре 220К начинается тепловыделение, свидетельствующее о протекании реакции. После удаления не прореагировавших АА и брома остается желтоватое вещество в количестве 5% от исходной массы АА. Этот осадок был в основном растворим в ацетоне, что свидетельствует о том, что это олигомеры. Нерастворимая часть, представляющая собой полимер, составила  $\sim 1\%$  от исходного АА. Помимо олигомеризации и полимеризации имеет место бромирование как продуктов, так и АА. В ИК спектрах появляются полосы при  $796\text{ см}^{-1}$ , и  $678\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах АА и полимера. Они характерны связи С-Br. Естественно, что спектры поглощения полученных продуктов показывают отсутствие двойных связей, что свидетельствует об отсутствии не прореагировавшего АА.

## Механоакустическая активация процесса получения гидроксиапатита

Горшенев В.Н.<sup>1</sup>, Телешев А.Т.<sup>2</sup>

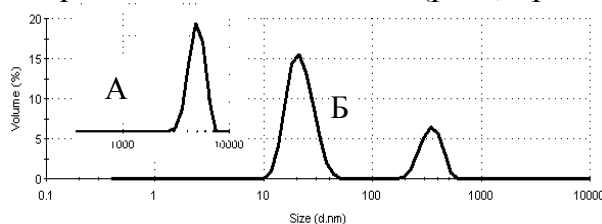
1. ИБФХ РАН, Москва

2. МПГУ, Москва

В последние годы активно проводятся разработки биоадекватных имплантатов для заполнения и восполнения костных дефектов. Одно из направлений работы в этой области связано с внедрением инновационных технологий получения наноразмерных частиц гидроксиапатита, являющегося неорганической частью костного имплантата.

В работе рассматриваются основы энергосберегающей технологии получения гидроксиапатита путем механоакустической активации реакционной смеси, состоящей из водных растворов диаммонийфосфата, тетрагидрата нитрата кальция и гидроксида аммония, взятых в мольном соотношении: 6:10:8. Механоакустическая активация, в условиях саморазогрева реакционной смеси, проводилась с помощью, роторно-пульсационного аппарата «Дельта-ротатор» (производство ООО НПП «Авиатехника», г. Казань), позволяющего быстро и полно сформировать в водной среде дисперсию гидроксиапатита.

Размеры частиц дисперсной фазы оценивались с помощью метода динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS Zen3600 «Malvern». Результаты распределения объемной (массовой) доли частиц в зависимости от их размеров свидетельствуют, что в контрольном синтезе, в стандартных лабораторных условиях, имеет место образование довольно крупных частиц со средним гидродинамическим диаметром около 5,5 мкм (рис., кривая А). В отличие от этого, механоакустическая активация позволяет сформировать наноразмерные частицы гидроксиапатита, имеющие средний гидродинамический диаметр примерно 22 нм. Массовая доля таких частиц в реакционной среде составляет  $\approx 75\%$  (рис., кривая Б).



После мембранной очистки золь гидроксиапатита, полученный с привлечением метода механоакустической активации преобразовывался в гидрогель, из которого путем теплового удара формировался ксерогель, с пористостью 40-42% и согласно спектральным данным соответствующий гидроксиапатиту медицинского назначения.

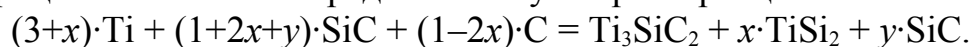
Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФФИ, проект 13-08-01006.

## Получение керамоматричного композита $Ti_3SiC_2/SiC$ методом СВС-компактирования непорошковых слоевых композиций

*Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.*  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Представлены результаты экспериментов по получению керамического композита  $Ti_3SiC_2-TiSi_2-SiC$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из слоевой реакционной композиции  $Ti-SiC$ . В качестве исходных материалов в работе использовались листы титана марки ВТ 1-0 толщиной 0.055–0.6 мм и полимерные плёнки толщиной 0.1–0.8 мм, высоконаполненные изометричными частицами  $SiC$  размером 5–50 мкм. В отдельных экспериментах в состав плёнок вводилось дополнительно 5 масс.% активированного угля. Образцы, сформированные путём многослойной укладки реагентов, подвергались вакуумной термообработке под нагрузкой, обеспечивающей одноосевое компактирование под давлением 0.2–3.5 МПа. Температурный режим включал два изотермических участка: 1) при 400 °С в течение 30 мин для пиролитического удаления полимерной плёнки; 2) при 1340 °С в течение 15 мин для проведения синтеза.

Основываясь на сопоставлении полученных результатов с известными данными, можно заключить, что механизм фазообразования в слоевых композициях  $Ti-SiC$  в целом не отличается от имеющего место в случае порошковых реакционных смесей. При достижении температуры 1330 °С, соответствующей низкотемпературной эвтектике системы  $Ti-Si$ , взаимодействие реагентов, протекавшее до этого по диффузионному механизму, переключается в режим СВС. Стадия горения сопровождается образованием титан-кремний-углеродного расплава с последующей кристаллизацией  $Ti_3SiC_2$  и  $TiSi_2$ . Под действием приложенной механической нагрузки происходит уплотнение материала, при этом непрореагировавший  $SiC$  оказывается равномерно распределённым в матрице  $Ti_3SiC_2-TiSi_2$ . В целом процесс может быть представлен суммарной реакцией:



Таким образом, экспериментально обоснована возможность получения керамических композитов с матрицей на основе  $Ti_3SiC_2$  путём СВС-компактирования слоевых композиций  $Ti-SiC$ . Техничко-экономические преимущества предложенного метода выражаются в его высокой технологичности при низком уровне энергетических и временных затрат.

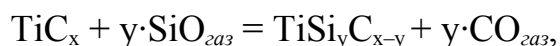
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект 12-П-3-1038).

## Модифицирование порошков карбида титана путём силицирования в газовой атмосфере SiO

*Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.*  
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Тугоплавкость карбид титана (TiC) определяет перспективы его использования в материалах, предназначенных для работы в условиях высоких температур. В то же время, это свойство существенно осложняет процесс спекания. Эффективным решением данной проблемы может быть модифицирование порошка TiC путём формирования силицидного слоя на поверхности частиц. Нами предлагается новый метод такого модифицирования, который заключается в проведении высокотемпературной реакции TiC с газообразным монооксидом кремния (SiO). Ранее подобное взаимодействие изучалось в рамках исследования формирования Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> при совместном карботермическом восстановлении оксида титана и оксида кремния [1]. Полученные результаты позволили выявить условия силицирования TiC газообразным SiO, а также определить перспективы использования данного процесса для модифицирования порошков TiC.

В настоящей работе изучено формирование силицидов в системе TiC<sub>x</sub>–SiO при температуре 1350°C. Установлено, что силицирование порошка карбида титана, близкого к стехиометричному составу, прежде всего, приводит к формированию Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, а при дальнейшем взаимодействии – Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TiSi<sub>2</sub>. При силицировании карбида титана с низким содержанием углерода единственным продуктом является Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В общем виде реакция силицирования TiC газообразным SiO может быть описана следующим уравнением:



где TiSi<sub>y</sub>C<sub>x-y</sub> – смесь фаз Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TiSi<sub>2</sub>.

Нами показано, что скорость процесса силицирования достаточно высока, чтобы обеспечить покрытие частиц карбида титана плотным силицидным слоем даже при непродолжительной обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект 12-П-3-1038).

### Литература

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. // Неорганические материалы. – 1997. – 33. – №6. – С. 691–693.

## Зависимость магнитной проницаемости от магнитного поля ленточного аморфного магнитного материала.

Гребенчиков Ю.Б.<sup>1)</sup>, Гудошников С.А.<sup>2,3)</sup>, Прохорова Ю.В.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Финансовый университет при правительстве России, Москва

<sup>2)</sup>ИЗМИРАН, Троицк, Москва

<sup>3)</sup>ООО Макриэл Системс, Троицк, Москва

В данной работе продолжены исследования магнитных свойств отечественного рулонного магнитного материала АМАГ-172, первый этап которых уже освещался на данной конференции в прошлом году. Конечной целью нашей деятельности является создание магнитного экранирующего устройства большого размера. Использование рулонного материала в крупномасштабных экранирующих установках представляет интерес в связи с надеждой существенно уменьшить вес и стоимость магнитных экранирующих слоев и устройств в целом.

В предлагаемой работе изучаются магнитные и экранирующие свойства цилиндрических экранов изготовленных из ленточных аморфных ферромагнитных материалов. По измерениям магнитных полей вне и внутри экрана, определялись коэффициенты экранирования  $K$  экранов как до, так и после воздействия на них знакопеременным затухающим магнитным полем. В качестве внешнего поля рассматривается естественное магнитное поле Земли с индукцией в месте измерения 49930 нТ. С помощью простого пересчета установлено, что магнитная проницаемость данного материала до размагничивания может превышать значения  $10^6$ . Обработка же экранов знакопеременным затухающим магнитным полем переводит данный материал в состояние безгистерезисного намагничивания, характеризующееся исключительно высокими,  $\mu > 2 \cdot 10^7$ , значениями магнитной проницаемости в магнитных полях порядка нескольких нанотесла.

Цилиндрические экраны изготавливались из указанного ленточного материала АМАГ-172 толщиной 20 мкм и шириной ленты 30 мм. Лента равномерно навивалась с нахлестом около 1-2 мм по спирали на соответствующий полый цилиндрический каркас, образуя на его поверхности равномерный слой магнитного материала. Длина экранов выбиралась с учетом соотношения  $L \geq 3D$ . Измерения проводились с семью экранами в диапазоне диаметров 50-150 мм с разным количеством слоев. На основании полученных результатов были получены аппроксимационные зависимости

$$\mu(B) = \frac{\mu_0 M_s B}{(B_m + B)^2}$$
, где величина  $B_m(B)$  - существенно различается для случаев с

размагничиванием и без него. Используя указанные формулы, были проведены расчеты параметров экранирующих устройств большого размера.

## Влияние подложки на адсорбционные свойства единичных наночастиц золота

Гатин А.К.<sup>1</sup>, Гришин М.В.<sup>1</sup>, Дохликова Н.В.<sup>1</sup>, Николаев С.А.<sup>2</sup>, Шуб Б.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Иммобилизованные на пористых носителях частицы Au размером 3.5 нм являются эффективными катализаторами окисления монооксида углерода [1], гидрирования и изомеризации углеводородов [2]. Исследования поверхности золтосодержащих катализаторов показали, что реакционные свойства нанесенных частиц во многом зависят от природы подложки, на которой они сформированы [3]. В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодействия частиц золота, нанесенных на графит (С) и SiO<sub>2</sub>, с водородом и кислородом, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), Оже- и масс-спектрометров.

Иммобилизованные на С и SiO<sub>2</sub> частицы золота формировали методом пропитки из водного раствора HAuCl<sub>4</sub> [2]. Методом СТМ установлено, что размер частиц золота в образцах Au/С и Au/SiO<sub>2</sub> равен 4-8 нм. Диагностику взаимодействия частиц золота с кислородом и водородом осуществляли по вольт-амперным зависимостям туннельных токов СТМ [4].

В ходе работы установлено, что вне зависимости от типа подложки: 1) водород диссоциативно адсорбируется на частицах Au, энергия связи водорода с золотом равна  $\approx 1,6$  эВ; 2) кислород не адсорбируется на частицах Au, но адсорбируется на частицах Au, предварительно обработанных водородом. Обработка систем Au/SiO<sub>2</sub> водородом, а затем кислородом приводит к образованию воды. При использовании в качестве подложки графита вода синтезируется в результате последовательной обработки Au/С: водород-кислород-водород. Полученные результаты указывают на различную реакционную способность частиц Au, нанесенных на углеродные и оксидные подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 12-03-00176, 13-03-00320, 13-03-0391, 14-03-00156, 14-03-90012) и Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор: RFMEFI60614X0001)

### Литература

1. M. Nagata, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, (2), 405.
2. В.В. Смирнов, С.А. Николаев, *Нефтехимия*, 2006, **46** (4), 316.
3. В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько *Успехи химии*. 2001, 70(2), 167.
4. М.В. Гришин, А.К. Гатин, Н.В. Дохликова, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб. *Известия АН. Серия химическая*, 2013, (7), 51.

## Эффект подложки при каталитическом разложении аммиака борорганическими наночастицами

*Гатин А.К., Гришин М.В., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.*  
ИХФ РАН, Москва

Влияние подложки на химические свойства единичных наночастиц и покрытий на их основе широко обсуждается [1, 2], однако до сих пор нет полной информации об эффектах, вызываемых взаимодействием наночастиц с подложкой. В данной работе представлены результаты исследования каталитического разложения аммиака борорганическими наночастицами (БОН), нанесенными на подложки различной природы – графит, оксиды алюминия и кремния.

БОН синтезировались в реакторе проточного типа. Исследование в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) позволили определить их геометрические размеры и установить, что синтезированные БОН, в основном, сохранили в своей структуре борорганическое ядро. По данным масс-спектропии была также обнаружена каталитическая активность БОН в реакциях разложения аммиака при  $T=700\text{ K}$  [3]. Дальнейшей задачей стало определение влияния подложки на эффективность БОН в качестве катализаторов на примере реакции разложения аммиака.

Эксперименты были проведены в сверхвысоковакуумной установке, укомплектованной СТМ, а также масс-спектрометром. Продукты разложения аммиака определялись по масс-спектрам, состояние наночастиц – по вольт-амперным зависимостям туннельного тока. В результате измерений было установлено, что при переходе от  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или к графиту наблюдается рост продуктов разложения аммиака на БОН в 1.8 и 2.3 раза, соответственно. Измерения вольт-амперных зависимостей туннельного тока на БОН, проведенные до и после реакции, не выявили изменений их состояния. Было также обнаружено, что на  $\text{SiO}_2$  БОН заряжаются положительно, что, по-видимому, и приводит к понижению каталитической эффективности наночастиц на этой подложке.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 12-03-00121, 12-03-176, 13-03-00391, 14-03-00156, 14-03-31068.

[1] В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько Успехи химии. 2001, 70(2), 167.

[2] В. Roldan Cuenya Thin Solid Films. 2010. 518. 3127.

[3] М. В. Гришин, А. К. Гатин, В. Г. Слуцкий, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб Химическая физика. 2014. 33(6). 73.



## Золотосодержащие катализаторы в процессах конверсии этанола

*Губанов М.А., Чистяков А.В., Чудакова М.В., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В.*  
ИНХС РАН, Москва

В работе представлены результаты по превращению этанола в присутствии моно и биметаллических золотосодержащих каталитических систем на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и цеолита ЦВМ со связующим  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Показано, что в присутствии монометаллических систем, нанесенных на оксид алюминия, основными продуктами конверсии являются олефины C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, а так же оксигенаты. Обнаружено, что увеличение содержания активного компонента приводит к росту каталитической активности системы в целом, также оценена удельная каталитическая активность на ммоль нанесенного компонента, где наблюдается максимум. Обнаружен синергетический эффект для биметаллических Au-Ni систем, также среди продуктов наблюдаются повышенные количества алканов и H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

Системы исследованы методом XAFS (XANES/EXAFS) спектроскопии.

Обнаружено, смешанные частицы Au+NiO, причем частицы NiO выполняют функцию своеобразного стабилизатора, препятствующего спеканию золотых частиц, и видимо, поэтому повышение сегрегативной устойчивости Au в смешанных частицах приводит к наблюдаемому росту скорости гидрирования.

Согласно литературным данным, цеолитсодержащие системы, модифицированные золотом устойчивы к зауглероживанию.

Изучена каталитическая активность моно и биметаллических систем, содержащих Au, Ni, Pt, Pd. В присутствии исходного носителя ЦВМ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этанол превращается в алкан-ароматическую фракцию с незначительным содержанием олефинов, при этом среди алканов преобладает пропан (до 30% масс.). Модификация носителя активными компонентами приводит к образованию более тяжелых алканов. Так в присутствии монометаллических систем, содержащих Ni, среди алканов преобладают бутаны. Модификация золотом приводит к образованию алканов до C<sub>7</sub> с максимальным выходом фракции C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Данные закономерности наблюдаются и в случае биметаллических систем Au-Ni, Au-Pd, Au-Pt, в присутствии которых выход фракции C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> не превышает 15% масс.

Установлено, что селективно реакция протекает при температурах 300-330°C. При повышении температуры до 360°C, выходы продуктов, в присутствии различных цеолитсодержащих систем практически идентичны.

## Газообразные продукты термического восстановления оксида графита при умеренных температурах

*Гудков М.В., Гриднев А.А., Бехли Л.С., Мельников В.П.*  
ИХФ РАН, Москва

Интерес к окисленному графиту (ОГ), который был впервые синтезирован Brodie в 1859 году, резко возрос в последнее время, когда были открыты уникальные свойства графена, и появилась необходимость поиска доступных методов его масштабного производства. Этот интерес связан с тем, что ОГ легко диспергируется в воде и ряде других полярных растворителей до монослойных частиц и может быть восстановлен термическим или химическим воздействием. Восстановленный из ОГ графеноподобный материал уступает истинному графену по свойствам из-за дефектности структуры, однако вполне может заменить его для многих практических применений, особенно в качестве наполнителя для различных композитных материалов.

Методам восстановления ОГ, в том числе термическим, посвящено большое количество публикаций. Изучение протекающих процессов в основном базируется на методах колебательной (ИК-Фурье, КР), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС, XPS) спектроскопии, элементного анализа, т.е. на исследовании непосредственно самого ОГ. Нами предложен простой волюмометрический метод количественного анализа газообразных продуктов термического восстановления ОГ, основанный на измерении парциальных давлений, а значит молей  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , выделяющихся при термической обработке ОГ. Синтезированы образцы ОГ различной степени окисления и исследовано их термическое восстановление в интервале температур до 200 °С. С ростом степени окисления увеличивается количество газообразных продуктов, однако их соотношение остается практически постоянным для всех образцов во всем температурном интервале, что может свидетельствовать о кластерном характере окисления и распада. Полученные данные позволяют оценить эффективность окисления на разных стадиях процесса, получить аналог термогравиметрической кривой с разложением на потери веса за счет выделения соответствующих продуктов. На основе полученных результатов предположен механизм восстановления системы сопряжения в ОГ, основанный на гомолизе связей С-С на базальной плоскости с последующей каскадной изомеризацией и другими реакциями, с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

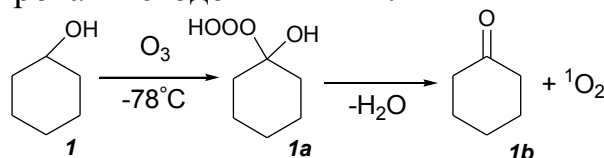
## Гидротриоксиды как инициаторы радикальной полимеризации

Федорова А.В.<sup>2</sup>, Халитова Л.Р.<sup>1</sup>, Гулмуродов К.С.<sup>2</sup>, Грабовский С.А.<sup>1</sup>,  
Рольник Л.З.<sup>2</sup>, Кабальнова Н.Н.<sup>1</sup>

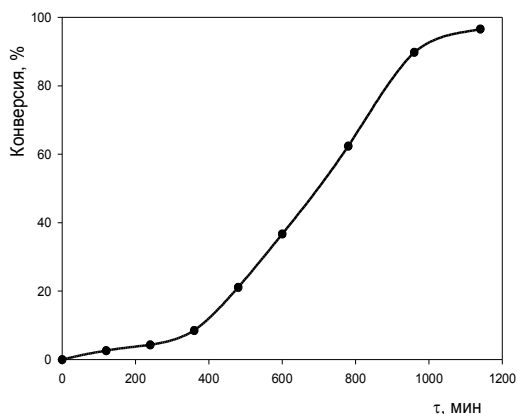
1. ФГБУН ИОХ УНЦ РАН, Уфа
2. ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа

Радикальная полимеризация – один из основных методов получения полимеров, где в качестве инициаторов часто используют пероксидные соединения. Однако вопрос поиска новых инициаторов до сих пор остаётся актуальным. Известно, что распад органических гидротриоксидов (ГТО) протекает с образованием незначительной доли свободных радикалов, поэтому их применение как инициаторов практически не описано. Нами в качестве инициатора полимеризации был предложен ГТО циклогексанола.

ГТО циклогексанола (**1a**) был синтезирован низкотемпературным (-78°C) озонированием соответствующего спирта (**1**) в метил-*трет*-бутиловом эфире и идентифицирован методом ЯМР <sup>1</sup>H.



В результате термического распада **1a** в метилметакрилате (ММА) в среде O<sub>2</sub> при 0°C получены и охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и иодометрии олигомерные пероксиды ММА, которые использовали в качестве инициаторов радикальной полимеризации ММА как в инертной атмосфере, так и в присутствии O<sub>2</sub> при 60°C. В инертной среде образуется полиметилметакрилат, в среде O<sub>2</sub> – полипероксиды метилметакрилата. Полученные полимерные продукты идентифицированы методом ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.



Из кинетической кривой радикальной полимеризации ММА в инертной атмосфере (рис. 1) определена начальная скорость полимеризации  $W_{pm} = 3.4 \cdot 10^{-5}$  М/с и скорость иницирования  $W_i = 2.1 \cdot 10^{-9}$  М/с. Рис. 1 Кинетическая кривая полимеризации ММА при иницировании олигомерными пероксидами ММА в инертной среде.

Таким образом, показано, что при полимеризации ММА в присутствии ГТО инициатором являются олигомерные пероксиды ММА, которые образуются при термическом распаде ГТО.

## **Особенности формирования и коллапса нанопористой структуры крейзов при деформировании волокон стеклообразного ПЭТФ в физически активных жидких средах**

*Аржакова О.В., Долгова А.А., Зотов Д.А., Ложкин Б.А., Волынский А.Л.,  
Бакеев Н.Ф.*

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Методами оптической и электронной микроскопии исследованы структурные особенности деформирования волокон стеклообразного ПЭТФ в виде комплексной нити (20 волокон в нити; диаметр отдельного волокна 30 мкм) в процессе их вытяжки в физически активных жидких средах.

Установлено, что деформирование волокон ПЭТФ в физически активных жидких средах (ФАЖС) протекает по механизму крейзинга с образованием множественных зон локализованной деформации полимера, крейзов. Исследованы стадии процесса крейзинга волокон ПЭТФ в широком диапазоне степеней вытяжки (до 500%). Изучен процесс коагуляции высокодисперсной структуры как в процессе вытяжки, так и при удалении ФАЖС из объема крейзов. Установлено, что по мере увеличения макроскопической степени вытяжки волокон ПЭТФ начинается коллапс высокодисперсной пористой структуры крейзов за счет коагуляции и слипания достигшими достаточной подвижности в поперечном направлении фибрилл при их взаимодействии боковыми поверхностями. Коллапс приводит к полной монолитизации крейзованных областей волокна и формированию специфических микрошеек, в результате чего деформированное по механизму крейзинга волокно приобретает уникальный поперечный микрорельеф, который составлен из чередующихся зон - крейзов и исходного неориентированного полимера. Установлено, что во всем исследованном диапазоне степеней вытяжки соотношение квадратов диаметров волокна в неориентированной его части и в крейзованной части после удаления ФАЖС составляет величину 3.8, что соответствует естественной степени вытяжки ПЭТФ и подтверждает механизм поверхностной вытяжки полимера в крейзах.

Установлено, что процесс коллапса значительно интенсифицируется при удалении жидкой среды из объема крейзов и приводит к быстрой монолитизации крейзов и образованию микрошеек в волокне ПЭТФ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00617\_а) и гранта Президента для государственной поддержки Ведущих научных школ НШ-1683.2014.3.*

## Моделирование взаимодействия водорода с нанокластерами золота.

Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Шуб Б.Р.  
ИХФ РАН, Москва.

В настоящей работе методами компьютерного моделирования в приближении DFT исследовалась система  $Au_xH_y$  ( $X=12-13, Y=1-12$ ).

Было установлено:

1. Энергия связи  $E$  атома водорода составляет -2.18, -2.31, -2.20 эВ для вершины, ребра и грани нанокластера, соответственно.
2. При последовательной адсорбции на вершинах кластера взаимодействие с водородом приводит к заметному локальному искажению исходной атомной структуры наночастицы (высокая подвижность атомов золота в кластерах при адсорбции отмечалась, например, и в работе [1]).

Число атомов водорода, N	1	2	4	6	8	10	12
Энергия связи, $E_{св}$ (эВ)	-2,18	-2,04	-1,90	-1,89	-1,90	-1,92	-1,96

3. Системы с водородом внутри кластера, как правило, нестабильны. Обнаруженные устойчивые конфигурации, например, H в центре  $Au_{12}$ , имеют большее значение полной энергии, чем системы аналогичного состава с адсорбированным водородом, т.е. метастабильны.
4. Адсорбция водорода приводит к существенному изменению локальной плотности состояний в окрестности уровня Ферми системы (см. Рис.1).

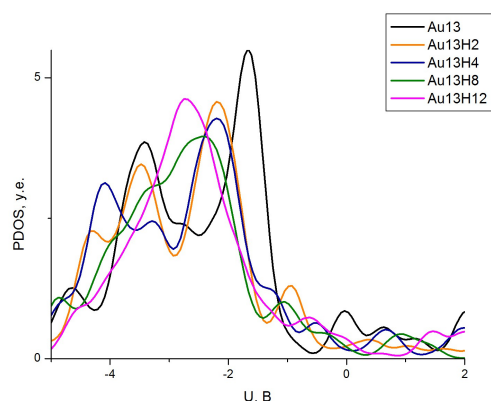


Рис. 1 Зависимости локальной электронной плотности от напряжения для атома золота при разном числе адсорбированных атомов водорода.

В совокупности с пространственной локализацией соответствующих волновых функций это позволяет объяснить наблюдающиеся в СТМ-СТС эксперименте [2] особенности вольтамперных зависимостей туннельного тока в наноконтакте, содержащем наночастицу золота, выдержанную в атмосфере водорода. Необходимо отметить, что подобный механизм

увеличения сопротивления наноконтакта СТМ, содержащего кластер золота (за счет рассеяния на локализованных состояниях) был предложен ранее в работе [3].

Расчеты проведены с использованием ресурсов МСЦ РАН.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (12-03-00176, 13-03-00391, 14-03-00156, 14-03-90012).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор: RFMEFI60614X0001)

Литература.

[1] L. Barrio et al //THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **125**, 164715 (2006).

[2] «Адсорбционные свойства наночастиц» М. В. Гришин, А.К. Гатин, Н.В. Дошликова, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, № 7

[3] В.Д.Борман и др.// Письма в ЖЭТФ, т.86, вып.6, стр.450

## Вычисление концентрационных пределов детонации жидких гомогенных взрывчатых систем

Гаранин В.А., Дубовицкий В.А., Нестеренко Д.А., Романова Л.Б.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

Перспективным направлением повышения безопасности работы с взрывоопасными жидкостями является исследование концентрационных пределов (КП) детонации гомогенных жидких взрывчатых систем. К КП можно подойти путём добавления к ВВ недетонирующего компонента. В данной работе использованы ранее экспериментально определённые значения КП для систем на основе тетронитрометана и фторнитрометана (ТНТ и ФНФ), причём в качестве недетонирующей добавки фигурировали 7 веществ (метилловый спирт, гептан, ацетон, уксусный ангидрид,...). Путём математической обработки по методу наименьших квадратов была установлена хорошо выраженная линейная корреляционная зависимость между коэффициентом избытка окислителя  $\alpha$  и значением отношения энтальпии вещества смеси к энергии газообразных продуктов взрыва  $Q_{\text{eff}}$ .

$$\alpha = 0.122 + 0.160(-\Delta H_{\text{r}}^0 d_4^{20} / Q_{\text{eff}}) \quad (1)$$

причём среднеквадратичное отклонение точек от этой прямой  $\sigma = 0.017$ , коэффициент корреляции  $r = 0.982$ . Метод расчета состава продуктов и энергии  $Q_{\text{eff}}$  описан в [1]. Полуплоскость над прямой (1) относится к детонирующим растворам, под прямой – к растворам, не способным детонировать. Найденная корреляционная зависимость относится к системам на основе ТНМ и ФНФ с алифатическими и алициклическими углеводородами и их производными. Она позволяет прогнозировать значения КП для растворов, содержащих различные производные таких углеводородов. Разумеется, этот прогноз предполагает возможность образования гомогенной системы в нормальных условиях.

В порядке тестирования предложенной методики было рассчитано значение КП для ряда систем на основе ТНТ и ФНФ с добавкой разбавителя, не использованного при расчёте корреляционной прямой (1). Например, для смеси ТНМ с этилацетатом (ЭА). Проведя по описанной методике расчёт  $Q_{\text{eff}}$  и параметра  $\alpha$  для набора составов с плотным равномерным изменением пропорции компонент, получим непрерывную линию в плоскости координат  $(-\Delta H_{\text{r}}^0 d_4^{20} / Q_{\text{eff}}, \alpha)$ . Точка пересечения её с прямой (1) соответствует искомому КП. Отклонение найденного значения от соответствующего экспериментального значения не превышает 3%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-00526-а)

[1] Dubovitskiy V.A., Nesterenko D.A. // *Proc. 16<sup>th</sup> Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Czech Repub. Pardubice. University of Pardubice. 2013. P. 551*

## Зондирование антибиотиков в водных растворах с помощью супрамолекулярных ансамблей триблоксополимеров с гексаядерным кластером молибдена.

*Елистратова Ю.Г.<sup>1</sup>, Мустафина А.Р.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>2</sup>, Соколов М.Н.<sup>3</sup>,  
Федин В.П.<sup>3</sup>*

1. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г.Казань
2. Казанский федеральный университет, г.Казань
3. ИНХ СО РАН, г.Новосибирск

Интересным классом люминесцентных частиц являются кластеры на основе молибдена. Эти кластеры имеют гексагональную структуру, причем по литературным данным внешнесферные иодид-ионы способны к замещению органическими структурами. Однако использование подобного замещения для анализа супрамолекулярных систем еще не изучалось.

Для того чтобы использовать этот кластер в качестве зонда для исследования агрегации плуроников необходимо изучить механизмы растворения в водной среде, его координацию с лигандами и определить наиболее оптимальные концентрации плуроника.

Работа представляет супрамолекулярные ансамбли триблоксополимеров, а именно  $(PEO)_{13}(PPO)_{30}(PEO)_{13}$  (L64),  $(PPO)_{14}(PEO)_{24}(PPO)_{14}$  (17R4),  $(PPO)_8(PEO)_{22}(PPO)_8$  (10R5) и  $(PEO)_{21}(PPO)_{67}(PEO)_{21}$  (P123) с новыми кластерными комплексами  $[K(diglyme)(CH_3CN)]_2[Mo_6I_{14}]$  and  $[K_2(diglyme)(CH_3CN)_5][Mo_6I_{14}]$  в качестве метода для повышения их растворимости в воде. Методом динамического рассеяния света и фотофизическими измерениями показано решающее влияние расположения PEO и PPO блоков и их длины для коллоидных и фотофизических свойств исследуемых объектов. Согласно полученным данным  $[Mo_6I_{14}]^{2-}$  - кластеры являются преобладающей формой в водных растворах L64 и P123. Данные люминесценции указывают на зависимость от концентрации сенсбилизацию Mo-центром люминесценции через передачу энергии от дифлоксацина на  $[Mo_6I_{14}]^{2-}$  вследствие образования ионной пары. Наблюдается воздействие как организации, так и длины PEO и PPO блоков на люминесцентный отклик  $[Mo_6I_{14}]^{2-}$  в присутствии дифлоксацина. Таким образом водные растворы L64 при pH 4 обеспечивают оптимальные условия для зондирования дифлоксацина с помощью кластера молибдена. Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ №13-03-00045-а



## Интенсификация процесса фильтрационного горения

*Жаворонков А.И., Журнов А.А., Салганский Е.А.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Работа посвящена экспериментальному исследованию интенсификации воздушной газификации твердого топлива. Существует несколько способов увеличения производительности реактора-газификатора плотного слоя. Один из способов - увеличение расхода окислителя, однако этот способ имеет ограничение, связанное с нарушением плотно слоя шихты при больших расходах окислителя (образование псевдооживленного слоя). Другой способ - увеличение удельной поверхности реагирования топлива за счет уменьшения размера его частиц.

Исследование интенсивности процесса горения особо актуально для газификаторов твердого топлива.

В настоящее время одними из самых эффективных по производительности газификаторов, являются пылеугольные газификаторы. Но они имеют ряд недостатков, такие как зашлаковывание внутреннего объема оборудования и большой золоунос.

В настоящей работе сделана попытка объединения преимуществ пылеугольных газификаторов (высокая производительность) и газификаторов плотного слоя с эффективной рекуперацией тепла в зону горения и, как следствие, высокий КПД процесса.

Лабораторные исследования интенсификации процесса горения проводились в вертикальном шахтном реакторе непрерывного действия, диаметром 66 мм и длиной 400 мм.

Внутренний объем реактора был заполнен дробленым инертным материалом фракции 5-7 мм, в котором производилось сжигание мелкодисперсного топлива.

Показана принципиальная возможность интенсификации процесса горения мелкодисперсного топлива в реакторе плотного слоя с рекуперацией энергии.

В проведенных экспериментах было получено полное сгорание топлива до  $\text{CO}_2$ , вследствие использования пневмоподачи мелкодисперсного топлива. Для оптимизации Процесса газификации в подобных условиях планируется изменить способ подачи мелкодисперсного топлива, уменьшая количество подаваемого окислителя.

## Реакция кросс-конденсации биооксигенатов в присутствии гетерогенных катализаторов

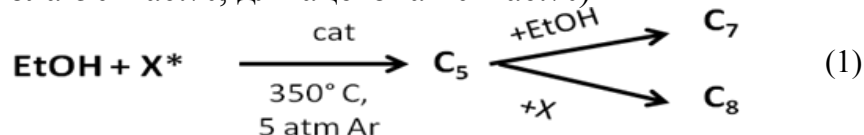
*Жарова П.А.<sup>1</sup>, Чистяков А.В.<sup>1</sup>, Губанов М.А.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Гехман А.Е.<sup>2</sup>,  
Моисеев И.И.<sup>1,2</sup>*

1 ИНХС РАН, Москва  
2. ИОНХ РАН, Москва

В настоящей работе приведены результаты по новой реакции гетерогенно-каталитической кросс-конденсации углеродного остова этанола с остовом других спиртов, ацетона и глицерина, существенно расширяющей возможности получения углеводородных компонентов топлив и базовых продуктов нефтехимии.

Обнаружено, что добавка к исходному этанолу сореагентов увеличивает суммарный выход углеводородных компонентов бензиновой фракции. Показано, что наиболее перспективными сореагентами являются ацетон и глицерин, увеличивающие выход целевой фракции углеводородов C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> до 60 мас. %.

По данным в таблице 1 видно, что, если этанол преимущественно превращается в алканы с четным числом углеродных атомов, то в результате вовлечения в реакции кросс-конденсации углеродного скелета сореагентов, содержащих 3 атома углерода в своем скелете, существенно повышается выход алканов с нечетным числом углеродных атомов. Для сореагентов были найдены оптимальные соотношения с этанолом, обеспечивающие максимальный выход целевой фракции (для глицерина-20 мас.%, для изо- и н-пропанола-50 мас.%, для ацетона 40 мас.%)



\* - X substrate C<sub>3</sub> (propanol, acetone, glycerol)

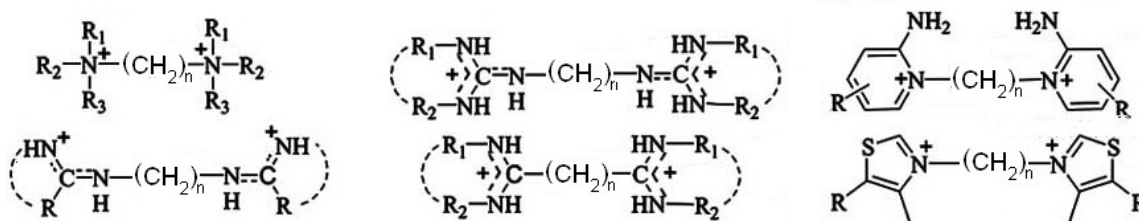
Таблица 1. Отношение выхода первичных продуктов кросс-конденсации, полученных конверсией этанола с различными сореагентами, в сравнении с полученными конверсией этанола.

	C5/C5 EtOH	C7/C7 EtOH	C8/C8 EtOH
EtOH+nPrOH 20%	430	8	8
EtOH+nPrOH 40%	697	94	12
EtOH+iPrOH	141	35	2
EtOH+Ac 300°	1166	429	43
EtOH+Ac 350°	740	283	28
EtOH+глицерин Ar	616	177	21
EtOH+глицерин H2	500	35	13

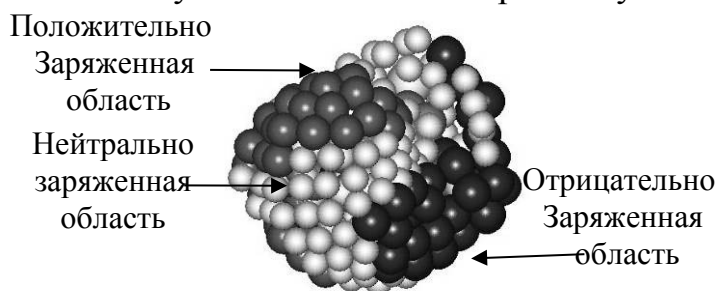
Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

**Теоретическое исследование структурных особенностей  
противомалярийных соединений**

Произведен анализ бисчетвертичных аммониевых солей, являющиеся эффективными противомаларийными соединениями, на величину их противомаларийной активности. По результатам исследования 3D-QSAR алгоритмов ViS/МС и CiS установлены антифармакофорные и фармакофорные группы. Фармакофорным фрагментом, определяющие процесс биологического действия, является цикл или функциональная группа с одной стороны и часть углеводородной цепи, примыкающей к циклу. Антифармакофорным фрагментом, понижающим величину биологической активности, является второе кольцо или функциональная группа и оставшаяся часть углеводородной цепи. Балластными частями в основном являются атомы водорода и  $\text{CH}_2$ -группы в углеводородной цепи, способствующие транспорту через мембрану.



Установлено, что более вероятные конформации молекул имеют низкую активность. Конформеры молекул с высокой биологической активностью имеют вероятность обнаружения в пределах 0,02 – 0,2. Можно предположить, что соединение, проходя через мембрану имеет свернутую конформацию, активность которой меньше, а затем молекула разворачивается и встраивается в рецептор, проявляя большую антималярийную активность на 0,01-3,81. Высокоактивные соединения имеют вытянутую и плоскую конформацию. Построенный модельный рецептор имеет одну вытянутую отрицательно заряженную область, компактную положительно заряженную и одну нейтральную зону.



В нейтральной части рецептора располагается фармакофорная часть молекулы, в положительной и отрицательной – антифармакофорная. Длинная углеводородная цепь способствует оптимальному расположению фармако-

форных фрагментов в рецепторе.

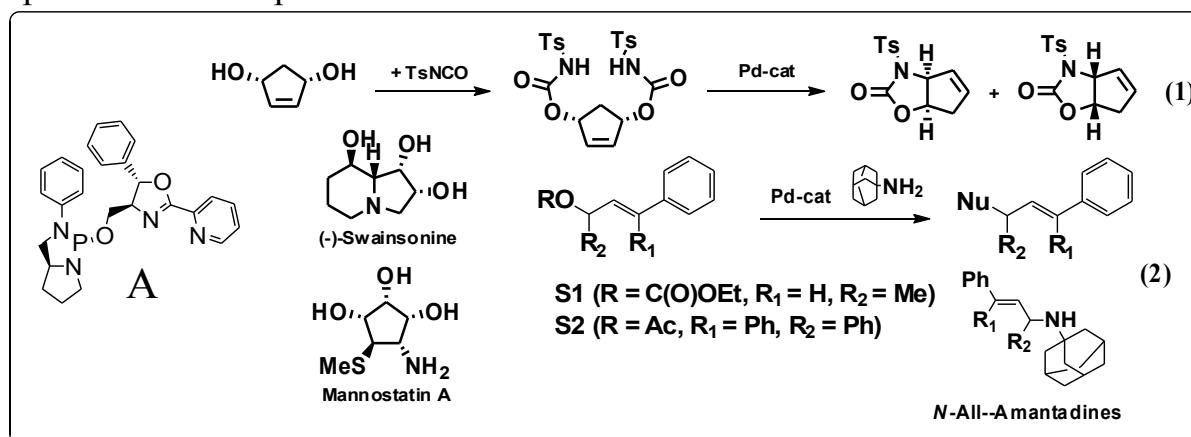
### Палладиевые каталитические системы в процессах получения предшественников биоактивных препаратов.

Жеглов С.В.<sup>1</sup>, Гаврилов В.К.<sup>1</sup>, Ширяев А.А.<sup>2</sup>, Захаров С.И.<sup>1</sup>, Новиков И.М.<sup>1</sup>,  
Зимарев В.С.<sup>1</sup>

1. ФГБОУ ВПО РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань
2. ФГБОУ ВПО РГРТУ, г. Рязань

Энантиселективный металлокомплексный катализ - это одно из ведущих направлений синтеза основных компонентов энантиоцистых лекарственных препаратов. Палладиевые каталитические системы на основе библиотек *P*\*-моно-, *P,N*\*- и *P,P*\*-бидентатных лигандов обеспечивают высокие результаты в модельных процессах синтеза важнейших энантиоцистых и (или) энантиобогащенных прекурсоров при получении биоактивных препаратов нового поколения.

Так например, с лигандом **A** было достигнуто до **91 % ee** в практически важной реакции десимметризации *N,N'*-дитозил-бискарбамата циклопентендиола (**1**). Продукты этой реакции используются для получения манностатина (mannostatin A) – первого неалкалоидного ингибитора гликопротеиновых процессов, способного блокировать нормальную переработку сложных олигосахаридов на вирусные гликопротеины и свайнсонина ((-)-swainsonine) – токсина алкалоидной группы, ингибитора ферментов гликопротеинового метаболизма.



Кроме того, авторским коллективом разработана неизвестная ранее реакция аллильного аминирования 1-аминоадамтаном (**2**), которая позволяет в одну стадию получать производные лекарственного средства N-All-Amantadines, имеющие аллильный фрагмент с *C*\*-стереоцентром при атоме азота и находящие применение в качестве антибактериальных и антипсихотических препаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а и Минобрнауки России в рамках НИР по заданию № 2014/378.

### Использование метода атомно-силовой микроскопии для исследования функционального состояния митохондрий

Бинюков В.И., Миль Е.М., Жигачева И.В., Албантова А.А.

Большинство экспериментальных исследований с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) носит качественный характер, в то время как метод АСМ позволяет проводить количественную оценку статистическими методами. Используя метод АСМ мы изучали влияние комбинированного действия недостаточного увлажнения и умеренного охлаждения до 10-14<sup>0</sup>С, а также обработки семян гороха 2Ч10<sup>-12</sup>М регулятором роста растений мелафеном (меламиновая соль бис(оксиметил)-фосфиновой кислоты) на морфологию изолированных митохондрий 5 дневных проростков гороха (*Pisum sativum*). Объем имиджа митохондрий исследуемых препаратов митохондрий определяли как произведение площади сечения имиджа митохондрии на среднюю высоту данного имиджа в области сечения. Сечение производили на высоте 30 нм. При анализе и обработке данных использовали Image Analyzis и Statistica 6.

Отметим, что у высших растений митохондрии одиночны [Logan D. С., Leaver С. J., 2000], в отличие от животных и дрожжей, у которых эти органеллы объединены в разветвленную сеть, именуемую "митохондриальным ретикулумом» [Bakeeva L.E.et. al, 1978]. Это позволяет проводить работу на изолированных митохондриях. При этом морфология изолированных митохондрий, возможно, отражает их функциональное состояние [Claypoо S.M. et.al, 2006].

Статистический анализ объема предварительно фиксированных, глутаровым альдегидом препаратов митохондрий свидетельствовал о появлении одиночных, не делящихся митохондрий большего объема в группе проростков, подвергшихся стрессовому воздействию, по сравнению с контрольной группой. Сопоставляя литературные данные с данными, полученными в нашем эксперименте, можно было предположить, что при сочетанном воздействии умеренного охлаждения и недостаточного увлажнения в клетках проростков гороха, вероятно, происходило увеличение генерации АФК с последующим набуханием митохондрий. Действительно, интенсивность флуоресценции продуктов ПОЛ в мембранах митохондрий этой группы возрастала в 2,5 - 3 раза. Замачивание семян в растворе мелафена приводила к снижению интенсивности флуоресценции продуктов ПОЛ почти до контрольного уровня. Такая обработка предотвращала изменения морфологии митохондрий. Размеры митохондрий были сопоставимы с контрольными. Можно предположить, что защитный эффект препарата обусловлен его антиоксидантными свойствами.

## Применение метода АСМ для изучения механизмов действия ферментов на модельных системах, содержащих краун-эфиры, и структурных элементов клетки

*Матиенко Л.И., Бинюков В.И., Миль Е.М., Жигачева И.В.*  
ИБХФ РАН, Москва.

Внимание исследователей к самоорганизующимся структурам при участии переходных металлов объясняется повышенным интересом к химическим превращениям с использованием этих систем.

Метод Атомно-Силовой Микроскопии (АСМ) впервые успешно использован нами для исследования возможности формирования супрамолекулярных структур за счёт межмолекулярных водородных связей на основе гетеролигандных комплексов никеля  $Ni_2(OAc)_3(acac)MP \cdot 2H_2O$  («А») (MP = N-метилпирролидон-2) и железа  $Fe^{III}_x(acac)_y 18C_6_m(H_2O)_n$  («В») ( $18C_6=18$ -краун-6), которые являются эффективными катализаторами окисления алкиларенов в гидропероксиды, а также структурными и функциональными моделями Fe(Ni)-содержащих диоксигеназ – ARD и Dke1(Fe). Было установлено, что высокая эффективность комплексов («А») и («В») в качестве катализаторов окисления алкиларенов может быть связана с формированием устойчивых супрамолекулярных структур за счёт H-связей. Одной из причин различного действия Ni(Fe)-ARD в функционировании ферментов по отношению к общим субстратам (Acireductone (1,2-Dihydroxy-3-keto-5-methylthiopentene-2) и  $O_2$ ) может быть ассоциация катализатора в различные макроструктуры за счет межмолекулярных H-связей, что подтверждается АСМ - исследованиями на модельных комплексах («А») и («В»). H-связи могут быть чрезвычайно разнообразной движущей силой для самосборки и самоорганизации наноассоциатов биологически активных веществ с водой.

Одним из таких биологически активных веществ является регулятор роста и развития растений мелафен (меламинавая соль бис (оксиметил)-фосфиновой кислоты). Молекулы мелафена образуют многочисленные водородные связи как друг с другом, так и с водой: в молекуле мелафена есть как протондонорные, так и протонакцепторные центры, что лежит в основе концентрационно-зависимого образования супрамолекулярных наноассоциатов. Исследование комбинированного действия недостаточного увлажнения, умеренного охлаждения на АФМ изображение изолированных митохондрий 5-ти дневных проростков гороха показало появление набухших неделящихся митохондрий. Замачивание семян в  $2 \times 10^{-12} M$  растворе мелафена предотвращает изменения в морфологии митохондрий и восстанавливает способность этих органелл к делению.

## Слоистые органические проводники на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена с анионами $[CdBr_4]$

*Жилыева Е.И.<sup>1</sup>, Дзюба К.А.<sup>2</sup>, Флакина А.М.<sup>1</sup>, Куликов А.В.<sup>1</sup>, Любовская Р.Н.<sup>1</sup>*

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. МГУ им. Ломоносова, факультет ФХИ, Москва

Синтезированы новые слоистые органические проводники на основе катион-радикальных солей бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) и двухзарядного аниона  $[CdBr_4]^{2-}$  при использовании различных растворителей: хлорциклоалканов, 2-галогентолуолов, галогенбензолов. Прослежено влияние растворителя на электропроводящие свойства соединений. Измерены спектры ЭПР и проводимость при комнатной температуре, изучена температурная зависимость сопротивления вдоль и поперек проводящих слоев.

Синтез проводили электрохимическим окислением BEDT-TTF в присутствии электролитов  $[Bu_4N]_2CdBr_4$  или  $[Ph_4P]_2CdBr_4$  в соответствующем растворителе, содержащем 10% этанола. В галогенбензолах и 2-галогентолуолах образуются соединения состава  $(BEDT-TTF)_4CdBr_4$ (растворитель). В хлорциклогексане и хлор-циклопентане получены соединения стехиометрии 3:1, не содержащие растворитель,  $(BEDT-TTF)_3CdBr_4$  и  $(BEDT-TTF)_3CdBr_{4-x}Cl_x$  ( $x \sim 0.5$ ). Таким образом, увеличение объема молекулы растворителя приводит к изменению стехиометрии образующихся соединений. При синтезе в хлорциклопентане для увеличения электропроводности раствора добавляли большее количество этанола (15%). В этом случае, наряду с кристаллами  $(BEDT-TTF)_3CdBr_4$  образуется соединение со смешанными лигандами нового состава  $(BEDT-TTF)_4Cd_3Br_{8-x}Cl_x$  ( $x \sim 1.3$ ). Вероятно, из-за длительного процесса электрокристаллизации (3-4 недели) в растворе образуются ионы хлора.

Измерение проводимости показало, что при понижении температуры в соединениях  $(BEDT-TTF)_4CdBr_4$ (растворитель) наблюдается уменьшение сопротивления вдоль катион-радикальных слоев до температур 150, 100, 100, 90 и 250К в зависимости от растворителя ( $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_7H_7Cl$  и  $C_7H_7Br$ ). Ниже этих температур происходит переход металл-изолятор (M-I). Перпендикулярно слоям сопротивление растет с понижением температуры. Соединения, полученные в хлорциклогексане и хлорциклопентане, – полупроводники с  $E_a = 0,2$  и  $0,03$  эВ.

Проведен анализ ширины линии спектров ЭПР, и показано, что соединения имеют различные типы упаковки катион-радикалов в проводящем слое:  $\theta$ -тип для  $(BEDT-TTF)_4CdBr_4$ (растворитель) и  $\alpha'$  - для  $(BEDT-TTF)_4Cd_3Br_{8-x}Cl_x$ .

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.*

## Синтез нанокompозитов на основе СВМПЭ и монтмориллонита с применением катализаторов циглеровского типа

*Заболотнов А.С.<sup>1</sup>, Бревнов П.Н.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Новокшионова Л.А.<sup>1</sup>,  
Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Бабкина О.Н.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>ИСПМ РАН, Москва

<sup>3</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

Нанокompозиты на основе монтмориллонита (ММТ) обладают уникальными комплексами эксплуатационных свойств. Для достижения максимального улучшения характеристик нанокompозитов важно достичь максимальную эксфолиацию частиц наполнителя на слои нанометровой толщины в полимерной матрице.

Данная работа направлена на разработку эффективных способов синтеза нанокompозитов на основе СВМПЭ и монтмориллонита.

Были исследованы процессы хемосорбции компонентов металлорганических катализаторов на основе хлоридов ванадия и титана на ММТ и последующей полимеризации этилена в режимах газофазной и суспензионной полимеризации. Исследовано влияние поверхностной концентрации катализатора на удельную активность сформированных систем и структуру образующихся полимерных нанокompозитов.

Структуру активированного металлорганическими катализаторами монтмориллонита и синтезированных композитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что адсорбция катализаторов  $TiCl_4$  и  $VCl_4$  приводит к увеличению межплоскостного расстояния ММТ, что является прямым доказательством интеркаляции металлорганических катализаторов в межслоевое пространство органомодифицированного ММТ.

Определены условия, обеспечивающие закрепление металлорганического катализатора в межслоевом пространстве органомодифицированного монтмориллонита, что позволило исключить образование свободного полимера при полимеризации в среде углеводородного растворителя и достигнуть полной эксфолиации частиц наполнителя.

Молекулярная масса полимерной матрицы нанокompозитов, синтезированных путем суспензионной полимеризации была измерена вискозиметрическим методом и составила  $2,5-3 \cdot 10^6$  г/моль.

*Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ 12-03-01102-а*



## Влияние толщины полимерных пленок нанокомпозитов ППК+CdS на их электрические свойства и структуру поверхности

*Иванова О.П.<sup>1</sup>, Криничная Е.П.<sup>1</sup>, Завьялов С.А.<sup>2</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ИБХФ РАН, Москва

<sup>2</sup> НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Для пленок полимерных нанокомпозитов ППК+CdS разной толщины ( $d \sim 0.02, 0.5$  и  $1.0$  мкм) и с разной концентрацией наночастиц ( $C \sim 5 - 100$  об. %) проведены исследования топографии поверхности методом АСМ, оптических спектров поглощения, темновой ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\sigma_{ph}$ ). Электрические измерения проводились в температурном диапазоне  $20 - 300$  К на образцах поверхностного типа с медными электродами. Источником фотовозбуждения служила лампа накаливания с водяным фильтром и набором цветных оптических стекол. Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из оптического кварца.

Обнаружены немонотонные концентрационные зависимости  $\sigma_d(C)$  и  $\sigma_{ph}(C)$  с максимумами при концентрациях  $C_{\text{макс}} \sim 11$  об. % ( $d \sim 0.02$  мкм),  $30$  об. % ( $d \sim 0.5$  мкм) и  $50$  об. % ( $d \sim 1.0$  мкм). При одной и той же толщине проводимости ( $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$ ) пленок чистого сульфида кадмия (без полимера,  $C = 100$  об. %) оказались меньше соответствующих значений для  $C_{\text{макс}}$ .

В спектрах поглощения пленок с  $C \sim C_{\text{макс}}$ , зарегистрирован сдвиг в длинноволновую область при увеличении толщины. Установлена корреляция в изменении свойств пленок, их толщин и концентрации наночастиц.

В температурном диапазоне  $20 - 150$  К наблюдался металлический тип проводимости в пленках с концентрацией  $C_0 \sim 11-15$  об.% (порог перкаляции) и в пленках чистого сульфида кадмия ( $C = 100$  об. %).

1. *Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, 1, с. 28-36.*

## Температурная зависимость проводимости пленок поли-*n*-ксилилена с добавками наночастиц Fe

Клименко И.В.<sup>1</sup>, Завьялов С.А.<sup>2</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИБХФ РАН, Москва

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Наноструктурные композиционные материалы в последние годы являются предметом пристального внимания исследователей, работающих в области химии и физики низкоразмерных систем. Электрические, оптические, механические свойства данных композиционных материалов улучшаются при введении металлической фазы в полимерную матрицу.

В работе представлены данные температурной зависимости (10-300К) темновой проводимости нанокompозитных пленок поли-*n*-ксилилен-Fe (ППК-Fe) с различной концентрацией наночастиц ( $C_{Fe}=2-100$  об. %). Пленки ППК-Fe получали [1] в вакууме соконденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и металла на охлаждаемую (77 К) подложку из ситала с воженными поверхностными электродами типа «гребенка», по 20 зубьев с каждой стороны, расстояние между зубьями 70 мкм. Толщина пленок составляла  $\sim 0.5$  мкм. Все электрические измерения были проведены двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе цифровых электрометров SMU 237 фирмы Keithley и TR8652 фирмы Advantest.

В результате исследований было установлено, что с ростом концентрации наночастиц от 2 до 14 об. % проводимость пленок при комнатной температуре монотонно возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц до  $C_{Fe}=100$  об. % не влияет на сопротивление пленок. Проводимость пленок с  $C_{Fe}=2-12$  об. % монотонно уменьшается в температурном диапазоне 300 - 15 К. Для пленок с  $C_{Fe}<10\%$  зависимость  $\sigma$  (Т) в температурном диапазоне 300 – 150 К хорошо аппроксимируется моделью Моттовской перескоковой проводимости с переменной длиной прыжка. Для пленок с  $C_{Fe}=14$  об. % наблюдается появление металлического характера зависимости  $\sigma$  (Т) при Т=230 К. В пленках с  $C_{Fe}=100$  об. % изменение  $\sigma$  (Т) происходит по металлическому типу. При длительном хранении пленок на воздухе в течение 2.5 лет проводимость уменьшается. Для пленки ППК-Fe с  $C_{Fe}=14\%$  это уменьшение составило  $\approx 30\%$ . Причем, происходит изменение соотношения между металлической и диэлектрической составляющих температурной зависимости проводимости в сторону увеличения металлической части. Это свидетельствует о более интенсивном окислении наночастиц Fe в областях, ответственных за прыжковую проводимость.

1. Zavyalov S., Pivkina A., Schoonman J. // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.

## Новые катализаторы на основе диоксида церия для применения в реакциях с участием кислорода

*Загайнов И.В.*  
ИМЕТ РАН, Москва

Нанокристаллический диоксид церия – уникальный полифункциональный материал, широкий спектр применений которого связан с комплексом особых физико-химических свойств, включая ярко выраженную зависимость таких важных параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства от размерного фактора. Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность. Допирование диоксид церия позволяет увеличить его OSC и подвижность решетки кислорода.

Таким образом, цель работы состоит в разработке новых высокоэффективных катализаторов для реакций окисления, такие как парциальное окисление метана в синтез-газа, окисление CO кислородом воздуха. Катализаторы были получены соосаждением из кислых водных или спиртовых растворов нитратов церия, циркония, гадолиния и хлорида титана. Осаждение проводили водным раствором аммиака до pH=10. Ультразвуковую обработку применяли как во время растворения солей в воде, так и после получения осадка. Осадок сушили и далее прокачивали при 500°C.

Был получен однофазный материал со структурой флюорита – твердый раствор на основе  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Gd}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ). Было установлено, что размер кристаллитов не зависит от типа и количества допанта и был 9-10 нм, а удельная поверхность составила около 85 м<sup>2</sup>/г. При замене растворителя с водного на спиртовой отмечено уменьшение размера кристаллитов до 5 нм и увеличение удельной поверхности до 110 м<sup>2</sup>/г. По данным ПЭМ, все порошки катализаторов состояли из агрегатов частиц, при этом на микрофотографиях хорошо различимы отдельные частицы с размерами 5-15 нм, что соответствует данным рентгеновской дифракции. SAED метод также подтверждает формирование твердого раствора со структурой флюорита. По данным СЭМ, все порошки катализаторов состояли из крупных пластинчатых монокристаллических агрегатов.

Таким образом, использование таких мезопористых систем в реакциях окисления позволит устранить ряд проблем: 1) высокая температура конверсии; 2) низкая стабильность и невысокий срок службы катализатора; 3) низкое количество активного поверхностного кислорода и малый запас кислородной емкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 13-08-01007-а, 14-03-31022-мол\_а.

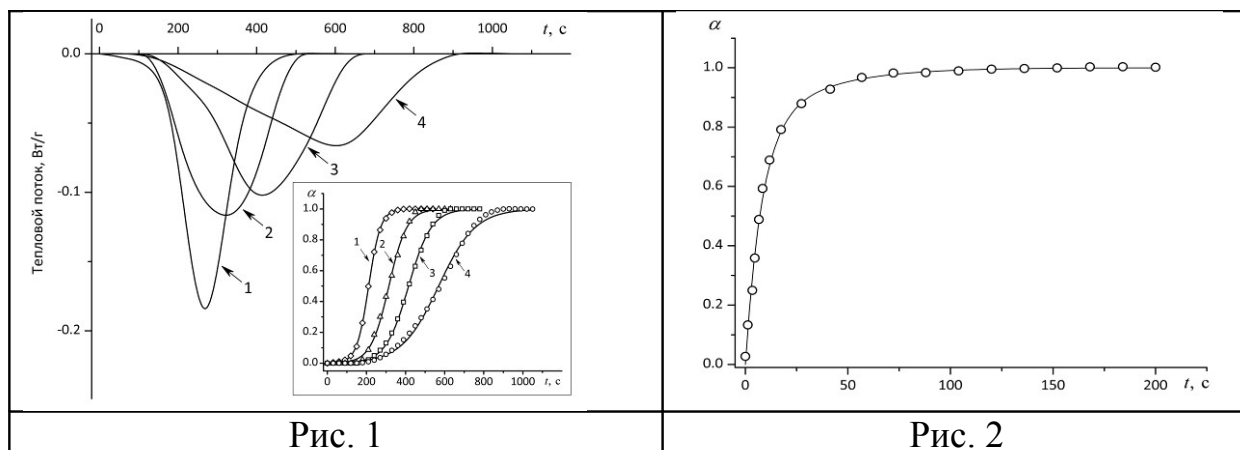
## Изотермическая кинетика обратимых фазовых превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене

Захаров В.В., Чуканов Н.В., Червонный А.Д., Возчикова С.А., Корсунский Б.Л.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

С использованием методов дифференциальной изотермической и сканирующей калориметрии изучена кинетика полиморфного превращения (ПП)  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене (ДАДНЭ) в диапазоне температур от 100 до 111.8°C. Изотермическая кинетика ПП  $\beta \rightarrow \alpha$  в ДАДНЭ исследована методом инфракрасной спектроскопии при 23°C, с использованием зависимости оптической плотности полосы при 738  $\text{cm}^{-1}$  от времени, присутствующей только в ИК-спектре  $\alpha$ -модификации ДАДНЭ.

На рис. 1 приведены дифференциальные и интегральные (в координатах “степень превращения – время”) кривые изотермического тепловыделения при ПП  $\alpha \rightarrow \beta$  в ДАДНЭ при различных температурах, °C (1 – 111.8, 2 – 108.4, 3 – 104.9, 4 – 100.0).

На рис.2 представлена кинетическая кривая ПП  $\beta \rightarrow \alpha$  в ДАДНЭ в координатах “степень превращения – время” при 23°C (точки – эксперимент, непрерывные кривые – аппроксимация экспериментальных данных двухэкспоненциальной зависимостью  $\alpha = 1 - C_1 e^{-k_1 t} - (1 - C_1) e^{-k_2 t}$ ).



Фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  описывается уравнением автокатализа первого порядка. Определены энергия активации, равная  $110.2 \pm 7.6$  кДж/моль, и константы скорости. Скорость ПП  $\beta \rightarrow \alpha$  описывается кинетическим законом для двух параллельных процессов первого порядка. Определены константы скорости этих процессов. Отсутствие индукционного периода при ПП  $\beta \rightarrow \alpha$  предположительно объясняется присутствием зародышей  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -ДАДНЭ.

## Систематизация данных по наноматериалам: онтологический подход

*Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А.*  
ОИВТ РАН, Москва

Онтологическое моделирование, обеспечивая систематизацию и интеграцию данных в предметных областях со сложной и эволюционирующей структурой, компенсирует ограниченность баз данных (БД), использующих жесткую логическую структуру. Преодолевается и другой недостаток БД - многообразие моделей и форматов, затрудняющих интеграцию разнородных источников. Наметившееся в последние годы решение указанных проблем состоит в построении онтологии, то есть единой модели предметной области и единого словаря для определения смысла данных. В [1] предложены онтологии применительно к данным по свойствам веществ и материалов.

Специфика наноматериалов предъявляет дополнительные требования к систематизации [2], что привело к таксономии понятий с выделением главных классов: Object, Property, Provenance, Application. Класс Object имеет 2 субкласса, Nanoobjects и NanostrMaterials, отвечающих наноструктурам (кластеры, нанотрубки и т.п.) и объемным материалам. Второй субкласс является родительским по отношению к NanoComp для нанокомпозитов, тип которых определяет как матрица, так и наполнитель в виде наночастиц. Помимо таксономии, особенность наномира отражается в атрибутах каждого класса, обеспечивающих детализированное представление наноматериала: пространственная размерность, химическая природа, структурные особенности и т.п. Соответствующая таксономия разработана также и для класса Application с выделением двух субклассов Advice и Technology, свойства которых позволяют соотнести инновацию с рубриками классификаторов, например, принятых на Федеральном портале «Нанотехнологии и наноматериалы». Особую значимость для наноматериалов имеет класс Provenance для детализации методов синтеза, диагностики и сертификации. Наряду с главными, онтология включает совокупность вспомогательных классов для детализации типа данных, их неопределенности, формата и проч. Будучи представленной в виде формализованной записи на OWL, онтология обеспечивает возможность семантической интеграции данных, то есть связывания из множества источников с унификацией смысла терминов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №№ 13-07-00218, 13-08-00404.

1. Еркимбаев А.О., Жижченко А.Б., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Сон Э.Е., Сотников А.Н. Научно-техническая информация. Сер. 2. Информационные процессы и системы. ВИНТИ РАН, 2012, №8, стр. 1-8.
2. Eletsii A.V., Erkimbaev A.O., Kobzev G.A., Trachtengerts M.S., Zitserman V.Y. Data Science Journal. – 2011, V. 11. P.126-139.

## Солнечные элементы на основе наноуглерода

*Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А.*

ОИВТ РАН, Москва

В рамках проекта систематизации данных по наноматериалам для энергетики изучено состояние работ по использованию наноуглерода в СЭ. Показано, что наиболее перспективно использование нанокompозитов, полимерной матрицы с присадкой наноструктуры. Поскольку присадка фуллерена не обеспечила достаточной подвижности носителей, внимание сосредоточено на использовании углеродных нанотрубок (УНТ) и графена. УНТ являются акцептором свободных электронов и хорошим проводником за счет перколяционного механизма проводимости. Удалось преодолеть низкую эффективность СЭ, обусловленную быстрой в сравнении с диффузией рекомбинацией носителей, что позволяет увеличить толщину поглощающей пленки без потери носителей. Рассмотрены результаты, полученные как при равномерном распределении УНТ по объему матрицы, так и архитектура с упорядоченным, вертикально ориентированным массивом.

Графен в качестве альтернативны УНТ также обладает необходимым комплексом свойств: высокая проводимость, сродство к электрону, прозрачность для оптического диапазона. Пленка графена толщиной 10 нм дает коэффициент пропускания 70% и проводимость 550 См/см, совмещающая функцию окна и электрода. Дан анализ повышения эффективности за счет функционализации графена большими молекулами или присадки УНТ к графеновым пленкам, что снижает их сопротивление и повышает прозрачность.

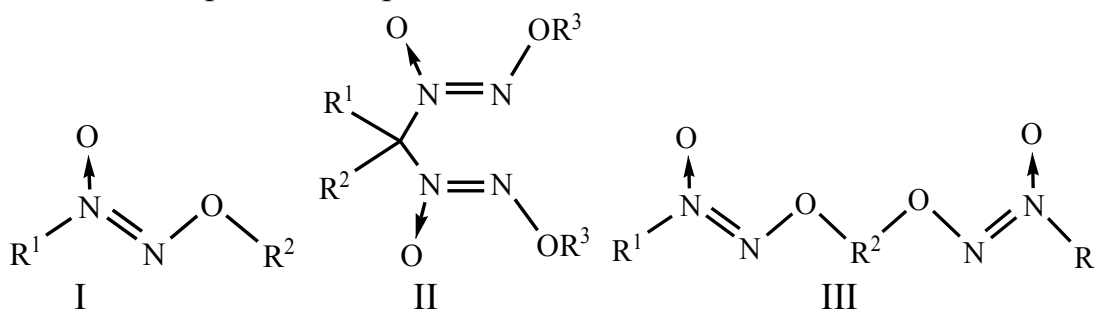
Изучены также композиты, полученные совмещением полупроводников с наноуглеродом, реализующие принцип квантовых точек (КТ), которые служат источником электронно-дырочных пар. Примером КТ, содержащих наноуглерод, служат системы CdS-УНТ, CdS-графен. Поглощение фотонов КТ вызывает их ионизацию, а при использовании графена свободные электроны захватываются им и транспортируются на электрод. Благодаря малому расстоянию между графеновым листом и КТ, удается избежать потерь за счет электрон-дырочной рекомбинации. Преимущества графена – его прозрачность, высокая подвижность зарядов, большая удельная поверхность, однородность распределения КТ по объему. При использовании графена в комбинации с КТ удавалось добиться эффективности преобразования света в электричество до 16%. Проведенный анализ последних результатов позволил выявить основные тенденции по выбору класса нанокompозитов и конфигурации устройств, обеспечивающих неуклонный рост рабочих параметров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №, 13-08-00404.

## Исследование алкокси-NNO-азоксисоединений методом ЯМР $^{15}\text{N}$ на природном содержании изотопа

Зюзин И.Н., Черняк А.В.  
ИПХФ РАН, Черноголовка

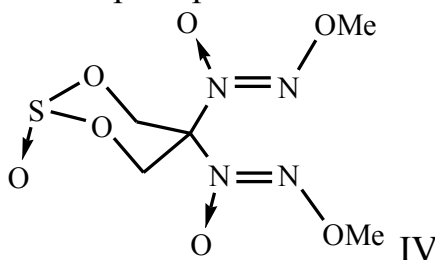
Алкокси-NNO-азоксисоединения рассматриваются в качестве биологически активных соединений (доноры NO, противоопухолевые препараты). С целью создания базы данных по химическим сдвигам (ХС) алкоксиазокси-группы и выявления влияния на них природы заместителей измерены спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  37 соединения разного строения (I – III). Одновременно для всех этих соединений измерены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .



Нитрометан использовали в качестве внутреннего стандарта, а качестве базового растворителя выбрали  $\text{CD}_3\text{CN}$ , поскольку его сигнал в ЯМР  $^{15}\text{N}$  (-135 м.д.) расположен далеко от сигналов  $\text{N}(\text{O})=\text{NO}$ -группы и может служить дополнительным внутренним стандартом.

Диапазон ХС фрагментов довольно широк:  $\text{N}(\text{O})=$  -77 ÷ -46 м.д.,  $=\text{NOR}$  -12 ÷ 12 м.д. Выявлен ряд закономерностей влияния природы заместителей на ХС. На ХС фрагментов  $\text{N}(\text{O})=$  полярность растворителя оказывает более сильное влияние по сравнению с  $=\text{NOR}$ .

Эффективность спектроскопии ЯМР  $^{15}\text{N}$  для изучения алкокси-NNO-азоксисоединений показана на примере соединения (IV).



Из-за высокого барьера инверсии пирамиды  $>\text{S}\rightarrow\text{O}$  в молекуле (IV) группы  $\text{N}(\text{O})=\text{NOMe}$  неэквивалентны: ХС фрагментов  $\text{N}(\text{O})=$  различаются на 1.8 м.д., а сигналы фрагментов  $=\text{NOMe}$  разнесены еще больше – на 4.6 м.д., хотя эти атомы N более удалены от группы  $\text{S}\rightarrow\text{O}$ . В то же время, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигналы групп  $=\text{NOMe}$  различаются лишь на 0.06 м.д., а в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  вообще совпадают.

Величины ХС  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ , измеренные в настоящей работе, можно использовать в качестве надежного справочного массива данных.

## Композиционные материалы на основе Fe и Co в ИК-пиролизованной полимерной матрице

*Иванцов М.И.<sup>1,2</sup>, Куликова М.В.<sup>2</sup>, Земцов Л.М.<sup>2</sup>, Чернавский П.А.<sup>1</sup>*

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИХХС РАН, Москва

Методом ИК-пиролиза синтезирован композиционный материал на основе металлов VIII группы (Fe, Co) и поливинилового спирта. Проведено исследование динамики образования нанокомпозитов из смеси полимера и соли при термолизе в микрореакторе вибрационного магнитометра магнитометрическим методом *in situ*. Показано образование наночастиц кобальта  $Co^0$ . Установлено, что образование металлических частиц наблюдается при температуре пиролиза равной 400 °С. Методом РФА показано, что при  $T=250$  °С образуются мелкодисперсные частицы оксидов металлов.

Методом магнитной гранулометрии показано, что при термолизе исследуемых материалов образуются частицы  $Co^0$  размером  $\approx 6$  нм.

На основе результатов термопрограммируемого окисления в атмосфере воздуха. Предполагается, что часть частиц кобальта капсулированы в углеродной матрице. При изучении образцов в условиях низкотемпературного окисления кислородом воздуха определена доля некапсулированных частиц.

Исследуемые образцы проявили каталитическую активность в синтезе Фишера – Тропша в реакторе с неподвижным слоем.



## **Влияние размерного фактора на формирование фазы дититаната висмута со структурой пирохлора в порошках и упорядоченных 3D нанокompозитах**

*Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.*  
ИМЕТ РАН, Москва

Закономерностям процессов, приводящих к формированию метастабильных фаз при атмосферном давлении, в настоящее время, уделяется особое внимание. При обычных условиях термодинамически стабильными кристаллическими титанатами висмута являются  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=1:4$ ),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=2:3$ ) и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=6:1$ ), в то время как дититанат висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=1:2$ ) – в области до  $1000^\circ\text{C}$  метастабильен и получение его твердофазным способом не подтверждается или ставится под сомнение.

Разработан золь-гель метод направленного синтеза нанопорошков титаната висмута со структурой пирохлора, объемных керамических материалов на его основе и упорядоченных трехмерных нанокompозитов состава опаловая матрица (ОМ) –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Установлена взаимосвязь между условиями получения, химическим составом, кристаллической структурой, дисперсностью, морфологией и свойствами образующихся оксидных материалов, а также определена зависимость фазообразования от размерного фактора обусловленного ограниченным объемом пор упорядоченной опаловой матрицы. Выявлено влияние условий старения концентрированного золя и легирующих добавок (оксидов РЗЭ) на фазовый состав образующихся фаз в порошках и упорядоченных нанокompозитах. Показано, что формированию фазы со структурой пирохлора способствует размерный фактор – величина избыточной поверхностной энергии.

Используя предложенный метод удалось понизить температуру начала формирования целевого продукта в порошках для дититаната  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – до  $500^\circ\text{C}$ , и 3D- нанокompозитах на основе опаловых матриц ОМ/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – до  $600^\circ\text{C}$  и значительно сократить время отжига. В упорядоченных нанокompозитах образование фазы дититаната висмута со структурой пирохлора становится доминирующей, независимо от соотношения  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (1:2 и 2:3), и устойчивой до  $1200^\circ\text{C}$ , что очевидно связано с влиянием размерного фактора на качественный состав формирующихся фаз в поровом пространстве ОМ, поры которой играют роль нанореакторов процесса фазообразования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-02-00662, 12-02-00563.

## Получение металлических и гетерометаллических наночастиц в опаловых матрицах при каталитическом дегидрировании изопропилового спирта в сверхкритических условиях

*Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.*  
ИМЕТ РАН, Москва

Изучены продукты окислительно-восстановительных реакций при получении наноконкомпозитов на основе опаловых матриц (ОМ) и металлических наночастиц в сверхкритических условиях изопропилового спирта.

Выбор элементов и соединений, вводимых или синтезируемых в пустотах ОМ, обусловлен интересом к упорядоченным опалоподобным структурам, которые могут быть заполнены магнитными, оптически контрастными, люминесцентными материалами, определяющие функциональные свойства 3D наноконкомпозитов. Изучено взаимодействие солей и оксидов различных элементов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Eu и др. РЗЭ, Ru, Sb, Bi, Te и др.), а также смешанных оксидов импрегнированных в опаловую матрицу с изопропанолом в области сверхкритических параметров состояния спирта. Экспериментально показаны возможности образования металлических и гетерометаллических наночастиц, твердых растворов, интерметаллидов подгруппы железа, халькогенидов висмута и висмутидов металлов в ОМ в спиртах в СК состоянии [1-3].

На основании экспериментальных данных (РФА, ЯМР спектроскопии, ГЖХ, ГХ, ИК и др.), термодинамических расчетов и количественной оценки выхода продуктов реакций доказано, что в сверхкритических условиях при каталитическом дегидрировании изопропилового спирта до ацетона образуется водород. Катализаторами процесса дегидрирования спирта выступают ультрадисперсные оксиды d-элементов, введенные в поровое пространство упорядоченной опаловой матрицы, которые в замкнутой системе эксперимента (автоклаве) восстанавливаются водородом до металлов или до оксидов в низших степенях окисления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 13-02-00662-а, 12-02-00563-а.

[1] С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, Е.А.Овченко, Ю.А.Кокшаров, Г.Ю.Юрков. // Физика твердого тела. 2011. Т.53. №6. С.1053.

[2] Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Шворнева Л. И., Куцев С. В., Юрков Г. Ю. // Неорганические материалы. 2012. Т.48. № 3, с.346.

[3] Ivicheva S.N., Kargin Yu. F., Shvorneva L. I., Ivanov V. K., Popkov O. V., Yurkov G. Yu. // Topics in Chemistry and Material Science, Vol. 6 (2011) P. 193.

## Влияние природы носителя на процесс активации железо-нанесенных катализаторов

Казак В.О., Чернавский П.А., Панкина Г.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Железо часто используется в качестве компонента катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Однако поскольку активным компонентом в катализаторах на основе железа являются его карбиды, они требуют особой подготовки перед проведением каталитических исследований. Активацию железных катализаторов можно проводить чистым  $H_2$ , смесью  $CO$  и  $H_2$  в соотношении 1:1, или чистым  $CO$ . Причем известно, что наиболее высокая каталитическая активность наблюдается при активации чистым  $CO$ . Поэтому представляет интерес исследовать процесс активации монометаллических железных катализаторов и влияние на этот процесс природы носителя.

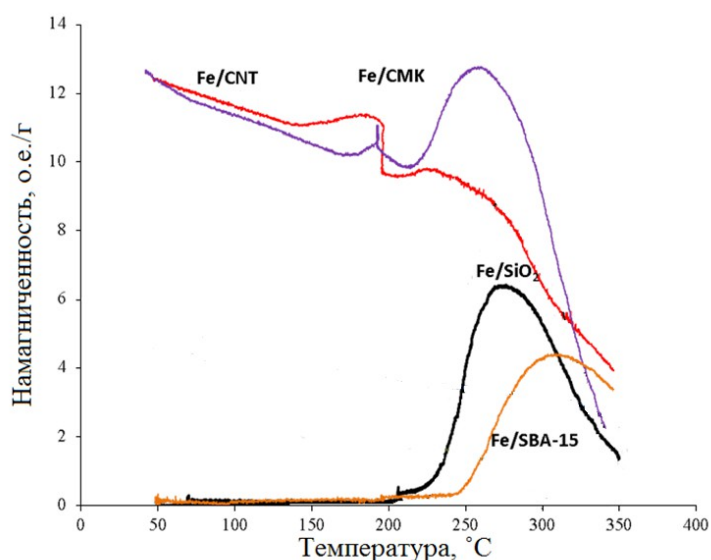


Рис. 1. Изменение намагниченности в процессе термопрограммируемой активации железо-нанесенных катализаторов в токе чистого  $CO$ .

Для этих целей методом пропитки по влагоемкости синтезировали ряд нанесенных монометаллических железных катализаторов с содержанием железа 10 масс. %. В качестве носителя использовались силикагели ( $SiO_2$  и SBA-15) и углеродные носители (многостенные углеродные нанотрубки (CNT) и упорядоченные мезопористый углерод (CMK)).

Процесс активации исследовался магнитометрическим методом *in situ* в термопрограммируемом режиме в токе чистого  $CO$  (рис. 1). Проведенное исследование показало, что в случае углеродных носителей в исходных образцах железо представлено в основном в форме ферримагнитного магнетита  $Fe_3O_4$ , а в случае силикагелей преобладающей фазой является антиферромагнитный гематит  $Fe_2O_3$ .

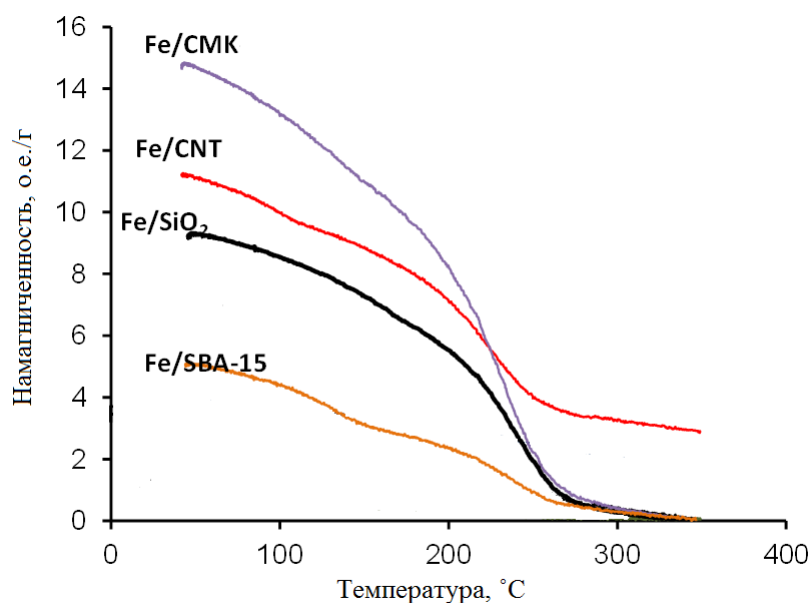


Рис. 2. Термомагнитные кривые, полученные для активированных образцов.

Для исследования фазового состава активированных образцов были получены термомагнитные кривые (рис. 2). Как видно из графика, для всех образцов при понижении температуры ниже 250°C наблюдается резкое увеличение намагниченности, что свидетельствует о присутствии в этих образцах карбида Хэга  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Причем для углеродных носителей намагниченность при охлаждении до комнатной температуры увеличивается более существенно, что свидетельствует о более высокой концентрации карбида Хэга для этих образцов.

## О влиянии крутизны отталкивательного потенциала взаимодействия атомных частиц на ход упругого дифференциального сечения рассеяния на малые углы

Калинин А.П.<sup>1</sup>, Родионова И.П.<sup>2</sup>

1. ИПМех РАН, г. Москва

2. ИХФ РАН, г. Москва

Анализ измерений угловых распределений рассеянных быстрых молекулярных частиц ( $\sim 1$  КэВ) на малые углы ( $\sim 10^{-3}$  рад) с целью извлечения отталкивательного потенциала взаимодействия часто представляет большие трудности. Вопросы перехода от измеренных потоков рассеянных частиц к дифференциальным сечениям рассеяния сами по себе являются сложной задачей. Кроме того, возникает проблема нахождения потенциальной функции взаимодействия, которая в том или ином подходе (классическом или квантовом) воспроизведет ход экспериментального дифференциального сечения рассеяния (задача сама по себе некорректная и требует привлечения дополнительных сведений). Целью настоящей работы является рассмотрение связи поведения классического упругого дифференциального сечения рассеяния для малых углов рассеяния ( $\sim 10^{-3}$  рад) с ходом чисто отталкивательного потенциала взаимодействия частиц.

Нами было показано, что потенциальные функции взаимодействия удобнее всего анализировать на основе поведения второй логарифмической производной  $d^2 \ln V / dR^2$  ( $V$  – потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц,  $R$  – расстояние между частицами).. При положительных значениях дифференциальное  $d^2 \ln V / dR^2$  приведенное сечение  $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dR^2}$  (угол рассеяния) характеризуется падением с ростом  $\chi$ , а при отрицательных значениях  $d^2 \ln V / dR^2$  растет с увеличением  $\chi$ . При этом чем больше значения  $d^2 \ln V / dR^2$ , тем круче спадает  $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dR^2}$  с ростом  $\chi$ .

Проведенный анализ позволяет на основе поведения экспериментального дифференциального сечения рассеяния в предположении упругости взаимодействия сделать вывод о ходе (виде) потенциальной функции взаимодействия, которая в классическом приближении воспроизводит ход экспериментального дифференциального сечения рассеяния.

## Особенности микроскопического подхода к изучению свойств вещества

*Калинин А.П.<sup>1</sup>, Родионова И.П.<sup>2</sup>, Родионов И.Д.<sup>2</sup>*

1. ИПМех РАН, г. Москва

2. ИХФ РАН, г. Москва

Принципиально все экспериментальные методы изучения свойств вещества можно разделить на макроскопические и микроскопические. В течение длительного времени в науке господствовал макроскопический подход к изучению свойств вещества. Это было связано с тем, что только к концу 19 века было понято и принято атомарное строение вещества. Следует отметить, что макроскопический подход в общем не только объяснял большинство явлений в природе, но и обеспечивал поддержку развития техники. Однако для того, чтобы объяснить наблюдаемые в природе и технике явления, макроскопический подход требовал принятия некоторых аксиом, которые должны были быть просто приняты на веру (в этом и заключался основной недостаток макроскопического подхода к объяснению строения вещества). Так, например, в термодинамике были приняты начала, на основе которых было воздвигнуто стройное здание всей термодинамики. Природа этих начал не объяснялась (как правило, эти начала были основаны на практическом опыте). Микроскопический метод рассмотрения строения вещества на атомно-молекулярном уровне позволил отказаться от этих начал и объяснить природу наблюдаемых явлений только на основе молекулярно-динамического подхода.

Столкновения играют центральную роль почти во всех объяснениях строения структуры вещества при микроскопическом подходе. Фактически при микроскопическом подходе большая часть наших сведений о свойствах вещества была получена в экспериментах по рассеянию. Целью настоящей работы является демонстрация возможностей микроскопического подхода к изучению вещества и фундаментальной роли понятия потенциала взаимодействия.

## Функциональное описание межатомных короткодействующих потенциалов, определяемых по данным рассеяния молекулярных пучков

*Калинин А.П.<sup>1</sup>, Родионова И.П.<sup>2</sup>, Родионов И.Д.<sup>2</sup>*

1. ИПМех РАН, г. Москва

2. ИХФ РАН, г. Москва

При определении отталкивательных потенциалов взаимодействия атом-атомных и атом-молекулярных систем на основе анализа измерений сечений рассеяния часто используют обратностепенную  $V=k/Rs$  или экспоненциальную  $V=A\exp(-\beta R)$  зависимости. Однако накопленный нами большой экспериментальный материал по дифференциальным сечениям рассеяния быстрых ( $E \sim 1$  кэВ) пучков атомов и молекул на различных мишенях на малые углы ( $\sim 10^{-3}$  рад) дал основание считать, что использование указанных аппроксимаций во многих случаях не является оправданным.

Нами исследовалось рассеяние различных атом-молекулярных систем в диапазоне приведенных углов  $0,5 < E\alpha < 10$  эВ рад, что отвечает области исследуемых энергий взаимодействия  $0,2 < V < 5$  эВ. Как оказалось для исследованных систем He-He, He - H<sub>2</sub>, He-O<sup>+</sup>, He-Ar экспериментальные приведенные угловые зависимости рассеяния  $P=\alpha^2 \cdot I(\alpha)$  от приведенного угла  $T=\alpha \cdot E_{\text{лаб}}$  (здесь  $I(\alpha)$  угловое распределение рассеянных частиц в зависимости от угла рассеяния  $\alpha$  имеют почти горизонтальный (а иногда и медленно растущий с увеличением  $E$ ) ход.

Информация о  $P(T)$  является ключевой для получения потенциала взаимодействия  $V(R)$ . Обычным приемом определения  $V(R)$  является прямое вычисление угловой зависимости  $I(\alpha)$  с пробным  $V(R)$  и сравнение ее с наблюдаемой картиной рассеяния. Изменяя параметры потенциала добиваются наилучшего согласия измеренной и вычисленной  $I(\alpha)$  (минимизируя среднее квадратичное отклонение). Поскольку дифференциальное сечение рассеяния крайне чувствительно к форме потенциала, то невозможность воспроизвести измеренную зависимость путем расчета должна восприниматься как указание на неприемлемость выбранного аналитического описания  $V(R)$ .

Нами было показано, что априорное использование обычных аппроксимаций - экспоненциальной и обратностепенной - не имеет достаточных оснований для применения и может приводить к ошибкам определения  $V(R)$  по данным рассеяния.

Дефектом обычных аппроксимаций потенциала является постоянство показателей и из общих соображений ясно, что использование, например, "плавающей" экспоненты обеспечит большую гибкость подгона расчета и измерений.

## **Возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования**

*Виноградов А.Н.<sup>1</sup>, Калинин А.П.<sup>2</sup>, Родионов А.И.<sup>3</sup>, Родионов И.Д.<sup>4</sup>*

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет,
2. ИПМех РАН, г. Москва
3. ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва
4. ИХФ РАН, г. Москва

В настоящее время все большее распространение приобретают дистанционные методы изучения различных процессов. Разрабатываются приборы, которые специально предназначены для дистанционного исследования. В частности, гиперспектрометр является прибором, который позволяет осуществлять дистанционную регистрацию отраженного, рассеянного и излученного света. Интересной особенностью гиперспектрометра является то, что он позволяет одновременно осуществлять измерение спектральной и пространственной координат. При этом число спектральных и пространственных каналов может варьироваться от сотен до тысячи.

Наиболее распространенными на сегодняшний день являются гиперспектрометры, которые в один момент времени регистрируют узкий отрезок поверхности. Регистрация производится на двухмерную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой спектральная. Формирование изображения узкого отрезка поверхности производится посредством узкой щели. Целью настоящей работы является демонстрация того, что гиперспектрометр может быть использован для изучения и контроля процессов горения и взрыва. Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра может осуществляться с частотой до 100 Гц, имеется возможность проводить измерения временной зависимости спектров свечения, происходящего при горении и взрыве.

На основе созданного лабораторного гиперспектрометра, предназначенного для дистанционного зондирования отраженного, рассеянного и излученного света с расстояния 3 м., продемонстрирована возможность дистанционного зондирования процессов горения и взрыва. Особенно интересна возможность изучения зависящих от времени процессов с излучением света, происходящих при горении и взрыве одновременно в широком диапазоне длин волн.



## Отличительные свойства гидропероксидов этилена в его сополимерах с различными реакционноспособными группами

<sup>1</sup>Калинина И.Г., <sup>2</sup>Белов Г.П., <sup>1</sup>Гумаргалиева К.З.

<sup>1</sup>ИХФ РАН, г. Москва

<sup>2</sup>ИПХФ, г. Черноголовка

Известно, что гидропероксид является первым валентно – насыщенным продуктом окисления как углеводородов, так и полиолефинов и что окисление твердых полимеров, в основном, подчиняется законам, установленным для окисления углеводородов в жидкой фазе. Наиболее детально к настоящему времени исследована кинетика накопления и разложения гидропероксида в полипропилене. Данная работа посвящена изучению свойств и стабильности гидропероксидов, полученных в результате окисления сополимеров этилена с пропиленом и этилена с винилхлоридом в зависимости от состава сополимеров. Гидропероксиды сополимеров получали при их окислении при 130 °С и давлении кислорода  $4 \cdot 10^4$  Па. Разложение гидропероксидов проводили в запаянных ампулах, в вакууме. За процессом следили, определяя иодометрически неразложившийся гидропероксид. Обнаружили, что распад гидропероксида протекает по закону первого порядка, гидропероксиды сополимеров более устойчивы к термическому разложению, чем гидропероксид ПЭ. Во всех опытах выходы гидропероксидов ( $\alpha$ ) существенно ниже единицы, однако при окислении сополимеров этилена с пропиленом  $\alpha$  растет с увеличением содержания звеньев пропилена, а при окислении сополимеров этилена с винилхлоридом – убывает с ростом содержания звеньев винилхлорида. Причина низкого выхода гидропероксидов при окислении полимеров состоит в том, что в ходе окисления радикал  $RO_2 \cdot$  атакует одно из соседних мономерных звеньев, образуя гидропероксидную группу и радикал  $R \cdot$ , который может либо атаковать снова эту группу, либо реагировать с кислородом или с соседними мономерными группами. При этом реакционный центр удаляется от гидропероксидной группы, что приводит к ее стабилизации. Окисленный полимер представляет собой набор гидропероксидных групп и групп, образовавшихся при их распаде, распределенных определенным образом по полимерной матрице. Изменение состава полимера влияет не только на состав вещества вблизи пероксидных групп, но и на их взаимное расположение. По этой причине введение в полимер (как более, так и менее реакционноспособных звеньев приводит к повышению стабильности гидропероксида (к понижению эффективной константы скорости его распада -  $k_p$ ). Это можно объяснить увеличением среднего расстояния между группами –ООН при введении в полимер инородных звеньев. Увеличение этого расстояния затрудняет цепной распад гидроперекисных групп. При замене одной из групп – $CH_2-$ , соседних с радикалом  $C\dot{H}-$ , на более реакционноспособную группу – $CH(CH_3)-$  – вероятность реакции  $R \cdot + RH$  возрастает, а при замене на менее

реакционноспособную группу  $-\text{CHCl}-$  уменьшается. Соответственно в первом случае доля радикалов  $\text{R}\cdot$ , участвующих в цепном разрушении гидропероксида, понизится, а во втором – повысится. Выход гидропероксида в первом случае будет возрастать, а во втором – понижаться, что было нами подтверждено экспериментально.

### **Наноконпозиты на основе гидратированных оксидов олова и сурьмы: ИК спектры поглощения, строение**

*Ткачева Н.С., Надхина С.Е., Леонова Л.С., Левченко А.В., Карелин А.И.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Свежеосажденные воздушно – сухие образцы наноконпозитов  $\text{SnO}_2 \cdot m\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (НК) были детально изучены методами термического анализа, рентгенофазового анализа и колебательной спектроскопии. Найдено, что состав НК меняется непрерывно в пределах:  $m = 0,2 - 0,9$  при  $n = 1,8 - 3,2$ . Результаты спектроскопического исследования показали, что все эти образцы имеют аналогичное гелям чистого гидродиоксида олова  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  строение. В частности, наблюдаются признаки сосуществования в НК двух типов гидроксильных групп  $\text{M} - \text{OH}$  и двух типов молекул воды. Установлено, что физически сорбированные НК молекулы воды образуют со своим ближайшим окружением и между собой относительно слабые водородные связи. В то время как хемосорбированные молекулы воды образуют с ближайшим окружением сильные водородные связи и одновременно прочно координируются ионами металлов через атом кислорода. Сосуществование различных типов гидроксильных групп и молекул воды приводит к появлению очень интенсивной и широкой суммарной полосы валентных колебаний  $\text{OH}$  с максимумом при  $3420 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре поглощения. Контур этой полосы служит огибающей кривой ряда слабых и сильных тесно перекрывающихся полос, вследствие чего отличается высокой степенью асимметрии. Выдержка НК под вакуумом при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается удалением физически сорбированных молекул воды, что приводит к падению интенсивности поглощения на частоте  $3420 \text{ см}^{-1}$ . Максимум огибающей кривой  $\nu(\text{OH})$  смещается при этом в область  $3200 \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-00984).

#### Литература

1. А.И. Карелин, Л.С. Леонова, А.В. Арсатов, Ю.А. Добровольский // Журнал неорган. химии. 2013. т.58. № 5. с. 638.
2. А.И. Карелин, Л.С. Леонова, А.В. Арсатов, Ю.А. Добровольский // Журнал неорган. химии. 2013. т.58. №6, с. 804.

## Протонная проводимость допированных мембран Nafion® при отрицательных температурах

*Каюмов Р.Р.<sup>1</sup>, Шмыглева Л.В.<sup>1</sup>, Сангинов Е.А.<sup>1</sup>, Гизатуллин Б.И.<sup>2</sup>,  
Добровольский Ю.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, г. Черноголовка

<sup>2</sup>КФУ, Институт Физики, кафедра молекулярной физики, Казань

В последние годы большое значение приобретают электрохимические устройства, в частности топливный элемент (ТЭ), одной из основных составляющих которого является протообменная мембрана, которая должна обладать высокой протонной проводимостью в широком интервале температур и влажности.

В настоящее время наиболее распространены полимерные мембраны Нафион. Несмотря на высокую протонную проводимость, химическую и термическую стабильность, значение протонной проводимости такой мембраны сильно зависит от влажности и температуры. В частности, в области отрицательных температур в мембране Нафион наблюдается фазовый переход [1], связанный с замерзанием воды. Это подтверждено рядом прямых и косвенных методов [2-4]. Доля замерзающей воды зависит от влагосодержания. Так при малом насыщении мембраны водой, вся вода находится в связанном состоянии и не замерзает.

Для снижения температуры замерзания воды в порах, нами было предложено введение в поры мембран неорганических кислот. За счет увеличения концентрации подвижных протонов, стоит ожидать увеличение протонной проводимости.

Нафион допировали выдерживанием мембран в водных растворах  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  различной концентрации. Количество вводимой кислоты пропорционально концентрации раствора. Измерение протонной проводимости проводилось в широком интервале температур и влажности. Количественное определение фазового состояния воды в порах изучаемых мембран проводили методом ядерной магнитной релаксации. Кроме того, в работе проводилась изучение поведения допированных мембран в работе ТЭ.

Введение кислот приводит к значительному увеличению протонной проводимости. На правом графике представлена зависимость проводимости от концентрации кислоты. В целом для хлорной и фосфорной кислоты наблюдается монотонный рост протонной проводимости. А для серной кислоты виден максимум при концентрации кислоты 3,5 М. Такая зависимость проводимости коррелирует с ионной проводимостью водных растворов серной кислоты от концентрации. Для хлорной кислоты такой максимум находится вблизи крайней точки и наблюдается для ~ 5 М раствора.

Допирование ведет к сдвигу температуры фазового перехода в область более низких значений. Для 5 М растворов в исследуемом интервале температур фазового перехода не наблюдается. Причина сдвига фазового

перехода связано с увеличением концентрации кислоты в транспортных каналах. При низких концентрациях кислот наблюдается корреляция протонной проводимости с силой кислот. Энергия активации увеличивается с уменьшением константы диссоциации для мембран, допированных разбавленными растворами кислот. Максимальная энергия активации для фосфорной кислоты (0,38 эВ – 0,5 М), а минимальная для хлорной (0,23 эВ - 0,5 М).

По данным ЯМР, в чистом Нафине даже при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в жидком состоянии находится примерно 50% воды. При температуре около  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинается плавление кристаллической части воды. Добавление же кислоты приводит к уменьшению доли кристаллизующихся молекул и значительному сдвигу температуры плавления в область низких температур. В частности, при допировании мембран 5 М раствором серной кислоты вода полностью находится в жидком состоянии, а температура замерзания лежит ниже  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Исследования поведения допированных мембран в ТЭ показали улучшение мощностных характеристик. Например, при 32 отн. % у исходной мембраны ток резко падает с 200 мА до 80 мА и выходит на стационар. В то время как для мембраны, допированной 5 М раствором фосфорной кислоты, ток с 300 мА резко увеличивается до 1 ампера, а со временем стабилизируется до 600 мА. Такое положительное влияние кислоты можно связать с улучшением переноса протонов на границе каталитического слоя и мембраны.

Таким образом, увеличение концентрации исходного раствора кислоты ведет к сдвигу температуры фазового перехода в область более низких значений (ниже  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  для 5 М растворов). Значение протонной проводимости коррелирует с силой кислот:  $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ . Методом ядерной магнитной релаксации показано, что транспортные свойства мембран связаны с соотношением различных форм воды в мембранах. Допирование мембран неорганическими кислотами приводит к улучшению мощностных характеристик ТЭ.

1. M. Cappadonia, J. Erning, U. Stimming, J. Electroanal. Chem. 376 (1994) 189.
2. A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, E. Pinton, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 6710.
3. J. Capehart, S. Garoff, T. Capehart, Abstract of papers of the JACS 232 (2006) 47-POLY. p.594
4. Pineri M. et al., J. Power Sources 172 (2007) 587.

## Перколяционная модель протонной проводимости каликсаренсульфокислот и фуллеренолов

Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Укше А.Е.  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Предложена общая модель протонного транспорта в неоднородной среде, содержащей водные кластеры, связанные с иммобильными протонгенирующими центрами, образующие планарную структуру (на примере каликсаренсульфокислот) и находящимися в твёрдом теле на значительном и случайном расстоянии друг от друга (на примере фуллеренолов).

Протонная проводимость каликсаренсульфокислот является двумерной, а рост содержания воды почти не ограничен структурой. Для исследованных соединений зависимости протонной проводимости можно аппроксимировать перколяционными зависимостями с критическим индексом, характерным для двумерной случайной сетки проводников ( $t=1.5$ ):  $\sigma = \sigma_0(\tau)^{1.55 \pm 0.2}$ ,  $\sigma = \sigma_0(\tau)^{1.45 \pm 0.2}$ ,  $\sigma_0(\tau)^{1.56 \pm 0.2}$ , здесь  $\tau = (n - n_c)/n_c$  – безразмерный параметр близости к перколяционному порогу  $n_c$ , определённый численной подгонкой данных.

Для исследованных материалов эта оценка даёт  $10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  См·см<sup>-1</sup>, что приближается к экспериментально измеренным проводимостям сухих кислот:  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  См·см<sup>-1</sup>. Совпадение оценки на основе зависимости проводимости от влажности и прямого измерения проводимости сухих кислот говорит в пользу перколяционной модели.

Протонный транспорт во втором случае описан как Марковский процесс – миграция по цепочке позиций, обеспеченная случайными термоактивированными скачками при наличии направленного дрейфа во внешнем поле. Развитая модель применена для описания протонной проводимости молекулярных кристаллов фуллеренолов C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub>.

Полученная в эксперименте зависимость протонной проводимости фуллеренолов от содержания воды ( $n$ ) очень резкая, экспоненциальная:  $\sigma = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{n}{(2.29 \pm 0.02)}}$ , причём наблюдается слабое изменение характера кривой вблизи значения  $n = 15$ , то есть как раз на расстояниях, соответствующих диаметру молекулы фуллерена.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (договор № НК 14-03-32091\14 от 06.02.14).*

## Исследование электроноакцепторных центров в ходе каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана на нанокристаллическом MgO

*Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>, Акимова Т.Н.<sup>3</sup>, Кенжин Р.М.<sup>1</sup>, Шуваракова Е.И.<sup>1,2</sup>,  
Чесноков В.В.<sup>1,3</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Ранее было показано, что в ходе реакции хлорбутана с нанокристаллическим MgO заметно возрастает каталитическая активность в результате топохимического превращения MgO в MgCl<sub>2</sub>. Это свидетельствует о формировании более активных центров на поверхности по время реакции. В настоящей работе мы исследовали формирование электроноакцепторных центров в ходе этой реакции и существование корреляции между их концентрацией и каталитической активностью.

Образцы нанокристаллического оксида магния, приготовленного по аэрогельной методики, и коммерческий образец MgO исследовали в реакции каталитического дегидрогалогенирования 1-хлорбутана. Образцы помещались в ампулу для измерений методом ЭПР, активировались в потоке аргона в течение 1 часа при температуре реакции, после чего проводилась реакция с 1-хлорбутаном. За превращением хлорбутана в бутен наблюдали методом газовой хроматографии. После проведения реакции в течение определенного времени, образец быстро охлаждали, и проводили адсорбцию зонда. Исследование проводилось методом спиновых зондов с использованием в качестве зонда раствора перилена в толуоле ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Измерение концентрации активных центров проводили методом ЭПР непосредственно после адсорбции зонда и после прогрева в течение 18 часов при температуре 80°C.

Было обнаружено, что каталитическая активность заметно возрастает по мере протекания реакции, которая сопровождается модифицированием поверхности и объема MgO ионами хлора. На поверхности исходных образцов MgO электроноакцепторные центры отсутствовали. Они появлялись в ходе реакции. При этом их концентрация, нормированная на единицу массы, заметно возрастала по мере хлорирования поверхности и качественно коррелировала с ростом каталитической активности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что слабые электроноакцепторные центры поверхности, тестируемые при помощи перилена, могут быть ответственны за инициирование процесса дегидрохлорирования 1-хлорбутана в активном состоянии катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 13-03-12227-офи-м).

## Изучение активных центров (Pd-Rh)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов методами ЭПР-спектроскопии и фотолюминесценции

*Кенжисин Р.М., Володин А.М., Стояновский О.В., Ведягин А.А.*

ИК СО РАН, Новосибирск

Загрязнение воздуха вредными выбросами автомобилей стало одной из глобальных экологических проблем. Трехмаршрутные катализаторы (three way catalysts или TWC) традиционно используется для борьбы с выхлопными газами бензиновых транспортных средств. Преимущество TWC заключается в одновременном проведении реакции окисления монооксида углерода (CO), углеводородов и оксидов азота (NO<sub>x</sub>). В качестве активных компонентов в TWC используются, как правило, благородные металлы (Pt, Pd, Rh). Палладиевые катализаторы особенно привлекательны, поскольку Pd является самым дешевым из благородных металлов на рынке и имеет лучшую селективность и активность в реакции окисления CO и углеводородов. Родий, другая необходимая составная часть TWC, широко признан как наиболее эффективный катализатор, способствующий восстановлению оксидов азота.

Ранее нами были разработаны оригинальные спектроскопические и каталитические тесты для исследования состояния нанесенного металла для катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], содержащих малые (начиная с 0.02% вес) концентрации нанесенных благородных металлов. Целью настоящего исследования стало использование разработанных в этих работах методических и спектроскопических подходов к исследованию активных центров биметаллических Pd-Rh катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

С использованием методов фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса показана важная роль собственных основных (донорных) центров носителя в стабилизации как моно, так и биметаллических Pd- содержащих кластеров, проявляющих высокую активность в окислении CO. Обнаружено существенное взаимное влияние Pd и Rh в бинарных системах, препятствующее как спеканию Pd- содержащих частиц, так и диффузии ионов Rh<sup>2+</sup> в объем носителя при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12227-офи-м, 13-03-00988-а).

[1]. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S. (2011) Appl Catal B: Environ 103:397.

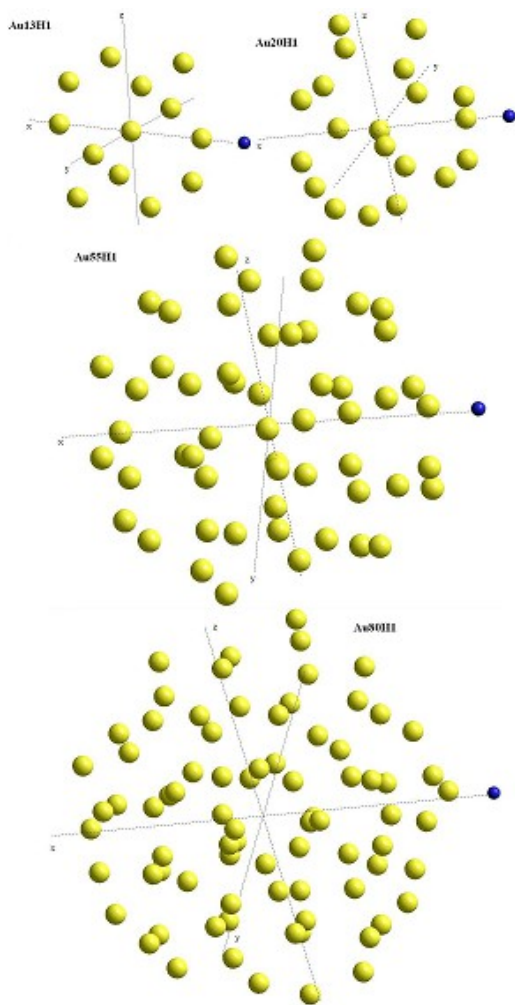
[2]. Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Aleshina G.I., Volodin A.M., Noskov A.S. (2009) Appl Catal B: Environ 90:141.

## Адсорбция водорода на единичных наночастицах золота: эксперимент и моделирование

*Курсанкин А.А., Колченко Н.Н., Гришин М.В.*  
ИХФ РАН, Москва

Наночастицы золота были нанесены на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита методом лазерного электродиспергирования. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами золота составила около 10%. Характерный размер полученных наночастиц золота составил 2-4 нм. Из-за быстрого остывания капля металла ( $\sim 10^6$  К/сек) получаемые наночастицы не успевают кристаллизоваться и оказываются в аморфном состоянии.

Методом сканирующей туннельной спектроскопии были получены данные об электронном строении наночастиц золота. Показано, что проводимость туннельного контакта, содержащего наночастицы золота, превышает проводимость туннельного контакта между иглой и чистым графитом. Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота



исследовались на примере взаимодействия с молекулярным. Образец выдерживался при комнатной температуре в молекулярном водороде до достижения экспозиции 1000 Ленгмюр. Затем газ удалялся из камеры микроскопа, и в сверхвысоком вакууме проводились измерения вольт-амперных зависимостей туннельного тока. После экспозиции в водороде проводимость туннельного контакта, содержащего наночастицы золота, уменьшилась. Это означает, что даже при  $T = 300$  К при взаимодействии наночастиц золота с водородом на поверхности наночастиц формируется слой хемосорбированного водорода. В дальнейшем образец прогревался в вакууме до температуры  $T = 600$  К. Измеренные после этой процедуры спектроскопические зависимости не претерпели каких-либо изменений, что свидетельствует о наличии прочной связи между водородом и наночастицей. Оценена нижняя граница энергии связи между водородом и золотом  $E \sim 1,6$  эВ.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных были проведены квантово-химические расчеты энергии связи между водородом и



золотом для нанокластеров, содержащих 13, 20, 55 и 80 атомов золота. На рисунке приведены структуры оптимизированных кластеров Au<sub>n</sub>H, где n=13, 20, 55, 80, желтым обозначены атомы золота, синим – атом водорода. При моделировании взаимодействия атома H с нанокластером золота положение адсорбированных частиц ограничивалось одинаковой для всех расчетов вершинной (*top*) позицией. Численные расчеты энергии связи между водородом и золотом проводились по хорошо известной процедуре:

$$E_b = U_{tot}(AuX\&H1) - (U_{tot}(AuX) + U_{tot}(H1)),$$

где  $U_{tot}(AuX\&H1)$ ,  $U_{tot}(AuX)$ ,  $U_{tot}(H1)$  – полная энергия оптимизированных по геометрии систем кластер&адсорбат, кластер, адсорбат. Полученные значения энергии связи между водородом и золотом приведены в таблице

	Au13H1	Au20H1	Au55H1	Au80H1
E <sub>b</sub> , eV	3,97	3,67	3,66	3,40

Из таблицы видно, что величина энергии связи между водородом и золотом уменьшается при увеличении количества атомов золота в нанокластере, что не противоречит экспериментальному значению.

## Конверсия пиролизных смол в пористой насадке

*Кислов В.М., Размыслов А.В., Глазов С.В., Салганская М.В.*  
ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка

Задача рационального и наиболее полного использования низкосортных топлив может быть решена путем их превращения в более удобные для промышленного использования газообразные продукты. Продукт-газ, получающийся при газификации твердых топлив, как правило содержит некоторое количество влаги и жидких продуктов пиролиза. Перед его дальнейшим энергетическим использованием необходима дополнительная очистка. Основная сложность этой очистки заключается в удалении и последующей утилизации содержащихся в продукт-газе органических веществ (смол).

Целью данной работы являлось исследование возможности конверсии смол, образующихся при термическом разложении твердых топлив, в горючий газ методом неполного сжигания в пористой насадке.

Эксперименты проводили в установке, основу которой составляли газификатор твердого топлива и конвертор, в котором выходящие из газификатора вместе с продукт-газом пиролизные смолы частично сжигались при недостатке воздуха. Перед началом эксперимента конвертор заполняли насадкой (частицами из различных материалов – древесного угля, цеолита ЦПС или фарфоровыми кольцами Рашига) и прогревали до температуры 650°C. Воздух, необходимый для окисления смол, подавали в конвертор вместе с продукт-газом. В ходе эксперимента проводили измерение температур в нескольких сечениях газификатора и конвертора, а также отбирали пробы газообразных продуктов до конвертора и после него.

В результате выполненных исследований по конверсии пиролизных смол, образующихся при газификации древесины, угля и горючего сланца было установлено следующее:

1. Показана принципиальная возможность конверсии пиролизных смол, образующихся при газификации различных твердых топлив, в горючий газ, практически не содержащий смолу.

2. Процесс неполного окисления смол, содержащихся в продукт-газе, проходит без видимых отложений углерода на частицах пористой насадки конвертора. Тип используемой в конверторе пористой насадки мало влияет на состав получающихся газообразных продуктов.

3. Теплота сгорания горючего газа, полученного в конверторе, не ниже, чем теплота сгорания газообразных продуктов, образующихся при газификации.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №26 «Горение и взрыв»*

## Расчеты поперечной проводимости нуклеотидных оснований ДНК подтверждают возможность их идентификации путем измерения тока через нуклеотиды при протягивании ДНК через нанопору

Клецов А.А.<sup>1</sup>, Кацур А.В.<sup>1</sup>, Михайлов А.И.<sup>1</sup>, Браташов Д.Н.<sup>1</sup>, Глуховской Е.Г.<sup>1,2</sup>,  
Ortiz J.V.<sup>3</sup>

1. ОНИ наноструктур и биосистем, Саратов
2. СГУ, Саратов
3. Auburn University, Auburn, Alabama, USA

Для полной расшифровки генома необходимо знать поперечную проводимость всех четырех нуклеотидов ДНК. Но точная теоретическая модель поперечной проводимости одиночных нуклеотидов отсутствует. Нами предложена выведенная из первых принципов модель проводимости ( $g$ ) и тока ( $J$ ) одиночного нуклеотида [1,2]:

$$g(\omega) = \frac{2e^2}{h} \sum_k \frac{a_k^2 \gamma_1 \gamma_2 c_{12}^2(k)}{(\omega - \varepsilon_k)^2 + \frac{a_k^2}{4} (c_{11}(k)\gamma_1 + c_{22}(k)\gamma_2)^2}, \quad J(\varepsilon_k) = \frac{e}{\hbar} \sum_k \frac{a_k \gamma_1 \gamma_2 c_{12}^2(k) [f_L(\varepsilon_k) - f_R(\varepsilon_k)]}{c_{11}(k)\gamma_1 + c_{22}(k)\gamma_2},$$

где  $\omega$  – энергия электрона, инжектируемого из электрода в молекулу;  $k$  – порядковый номер молекулярной орбитали Дайсона;  $\varepsilon_k$  и  $a_k$  – собственная энергия и “сила”  $k$ -ой орбитали Дайсона;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – константы связи, показывающие вероятность обмена электронами между молекулой и электродами;  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  и  $c_{12}$  – вносы  $k$ -ой орбитали Дайсона в общую молекулярную проводимость через левый, правый и оба электрода;  $f_{L,R}(\varepsilon_k)$  – Ферми-функции левого и правого электродов. Параметры (кроме энергии электрона) рассчитываются квантово-химической программой GAUSSIAN. Модельные системы = нуклеотиды, помещенные между атомами серебра.

Моделирование показало, что проводимости нуклеотидных оснований  $\sim 0.4$ - $1.2 \text{ н}\Omega^{-1}$  (эксперимент  $\sim 0.1 \text{ н}\Omega^{-1}$ ). Различие в рассчитанных величинах тока

$$\left( \frac{I_A}{I_G} \square 3, \frac{I_G}{I_C} \square 200, I_T = 0 \right) \text{ обосновывает возможность реализации метода}$$

секвенирования III поколения, основанного на идентификации нуклеотидных оснований путем измерения поперечного тока через них. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-12-00275.

1. Yu. Dahnovsky, V. G. Zakrzewski, A. Kletsov, and J. V. Ortiz, Ab initio electron propagator theory of molecular wires: I. Formalism, *Journal of Chemical Physics*, 123, p. 184711, 2005
2. A. Kletsov, Ab initio electron transfer rate and molecular junction conductance computation scheme based on Dyson molecular orbitals formalism and electron propagator theory, *submitted to Physical Review B*.

## Управление целостностью нанокомпозитных микроструктур на основе липидов, полимеров и неорганических наночастиц в электрическом поле

Ермаков А.В.<sup>1</sup>, Ким В.П.<sup>2</sup>, Чумаков А.С.<sup>1</sup>, Горбачев И.А.<sup>1</sup>, Видяшева И.В.<sup>1</sup>,  
Петрова Н.В.<sup>1</sup>, Горин Д.А.<sup>1</sup>, Хомутов Г.Б.<sup>2</sup>, Глуховской Е.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>СГУ, Саратов

<sup>2</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Широко исследуются методы дистанционного управления проницаемостью и целостностью микроструктур, применяемых в качестве контейнеров для инкапсулирования, адресной доставки и высвобождения различных веществ в водных средах, в том числе в организме человека. Методы управляемого высвобождения основаны на действии различных внешних факторов. [1]. Для расширения диапазона возможных методов воздействия на проницаемость микрокапсул их оболочку модифицируют, вводя нанообъекты, чувствительные к тому или иному виду воздействия [2, 3, 4]. Однако используемые методы воздействия имеют ограничения, в связи с чем стоит задача исследования новых альтернативных методов дистанционного группового управления проницаемостью и целостностью различных микроструктур.

Возможность дистанционного управления проницаемостью микроструктур приложением электрического поля подтверждена так же на примере полимерных микроструктур. Исследования полиэлектролитных микрокапсул показали, что наличие нескольких слоёв наночастиц магнетита в структуре обеспечивает эффективное разрушение оболочек при приложении электрического поля. Так же показана возможность сенсбилизации биологических мембран к электрическому полю посредством декорирования наночастицами золота.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 14-12-00275.

### Библиографический список

1. Sukhorukov G.B., Antipov A.A., Voigt A., Donath E., Möhwald H. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2001. – Vol. 22. – P. 44
2. Kolesnikova T.A., Gorin D.A., Fernandes P., Kessel S., Khomutov G.B., Fery A., Shchukin D.G., Möhwald H. *Nanocomposite Microcontainers with High Ultrasound Sensitivity* // *Advanced Functional Materials.* – 2010. – Vol. 20. – P. 1189
3. Lu Z., Prouty M. D., Guo Z. et al. *Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Au nanoparticles* // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 2042
4. Junji Wei, Aiyu Du, Fei Jin, Zicheng Wang, Xiaobo Liu *The preparation and high-frequency electromagnetic properties of ferrimagnetic bisphthalonitrile–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core–shell hollow microspheres* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2013. – Vol. 340, P. 70

## **Влияние электрического поля на формирование ленгмюровских монослоев жирной кислоты**

*Чумаков А.С.<sup>1</sup>, Ермаков А.В.<sup>1</sup>, Ким В.П.<sup>2</sup>, Горбачев И.А.<sup>1</sup>, Глуховской Е.Г.<sup>1</sup>*

1. СГУ, Саратов

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет формировать мономолекулярные слои (МС) на границе раздела газ-жидкость и получать различные уникальные слоистые структуры. Формирование монослоя и его структура зависит от многих факторов. Одним из менее изученных факторов остается воздействие электрического поля. Исследования, посвященные влиянию на МС электрического поля, направленного нормально к поверхности монослоя, найдены не были.

Для таких исследований была специально разработана система электродов для существующей ванны ЛБ (МДТ-LB5, разработанная НТ-МДТ и Гос.НИИ Физических проблем г. Москва), и изменена конструкция барьеров. Данная установка позволяет получать зависимости поверхностного давления от удельной площади при исследованиях МС методом изотерм сжатия под воздействием электрического поля.

В результате экспериментов было обнаружено, что электрическое поле способно оказывать значительно влияние на формирование ленгмюровских монослоев, особенно на участке жидконденсированного состояния монослоя, даже если в качестве субфазы используется чистая деионизованная вода. Было сделано предположение о том, что эти изменения вызваны тем, что при приложении электрического поля в воде происходит разделение ионов ОН и Н<sup>+</sup>, и тем самым локальное изменение кислотности.

Для подтверждения этого предположения была сделана установка, которая позволяет произвести предварительное разделение ионов в воде перед началом эксперимента, и добиться разницы в рН порядка четырёх единиц, что доказывается прямыми измерениями, без добавления каких либо буферов. Изотермы на предварительно подготовленной воде более ярко показали обнаруженный ранее эффект, что позволяет судить о том, что именно разделение ионов является ключевым фактором, который изменяет структуру монослоя при воздействии на него электрического поля.

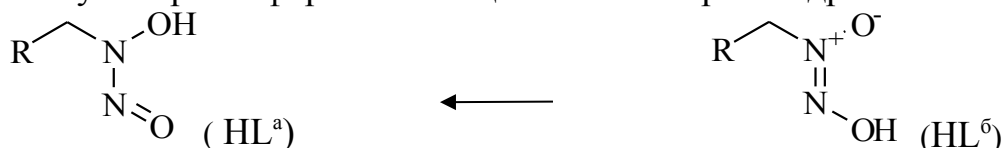
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-12-00275.

## Квантово-химическое моделирование молекулярного и электронного строения N-замещенных N-нитрозогидроксиламинов и их металлокомплексов

Ковальчукова О.В.<sup>1</sup>, Али Шейх Бостанабад<sup>1</sup>, Рябов М.А.<sup>1</sup>, Страшнова С.Б.<sup>1</sup>,  
Зюзин И.Н.<sup>2</sup>

1. Российский университет дружбы народов, Москва
2. Институт проблем химической физики, Москва

Методом DFT/B3LYP/def2-SV(P) изучено пространственное и электронное строение таутомерных форм N-замещенных N-нитрозогидроксиламинов:



(R = CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>). Показано, что форма HL<sup>a</sup> более устойчива, чем форма HL<sup>b</sup> для всех рассмотренных молекул. Разница в энергиях составляет 4,5 – 11,5 ккал/моль. Длины связей в нитрозогидроксиламинном фрагменте мало изменяются при замене заместителя R в молекулах и имеют промежуточное значение между простыми и двойными связями, что указывает на значительное сопряжение.

Оптимизация геометрии металлокомплексов показала, что в зависимости от природы металла реализуются плоские (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>), тетраэдрические (Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) или октаэдрические (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>) координационные узлы. Анализ рассчитанных зарядов на атомах показал, что щелочные и щелочноземельные металлы образуют с N-замещенными N-нитрозогидроксиламинами химические связи большой степени ионности (смещение электронной плотности с лиганда на металл практически не происходит). Переходные металлы, магний и алюминий образуют с N-замещенными N-нитрозогидроксиламинами химические связи значительной степени ковалентности. Это связано с уменьшением положительного заряда на катионе металла по сравнению с теоретическим. Перенос заряда осуществляется с координированных атомов кислорода, отрицательный заряд на которых уменьшается по сравнению с таковым для ионных комплексов (соединения со щелочными металлами). Степень ковалентности связи металл – лиганд не зависит от характера заместителя N-нитрозогидроксиламина.

Достоверность расчетных данных подтверждается экспериментальными структурными и спектральными характеристиками металлокомплексов N-замещенных N-нитрозогидроксиламинов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00079.

Все расчеты выполнены на суперкомпьютере «Чебышев» МГУ им. М.В. Ломоносова.

## **Фазовые переходы жидкость-жидкость и изотопический эффект в водных растворах лутидина по данным спектроскопии ЯМР высокого разрешения**

*Редькина К.С., Козлова С.Г., Габуда С.П.*  
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Роль примеси тяжелого изотопа водорода – дейтерона,  $D^2$ , в биоло-гических системах изучены в настоящее время достаточно хорошо. Экстраполяция полученных данных к сильному разбавлению тяжелой воды не позволяет ожидать ощутимых эффектов при снижении концентраций тяжелых изотопов ниже природного уровня. Тем не менее, в последнее десятилетие показано, что природная вода, обедненная тяжелыми изотопами водорода и кислорода, обладает стимулирующим действием на различные биологические объекты и даже лечебными свойствами. Однако физический механизм влияния малых примесей тяжелого изотопа водорода на биологические системы остается неясным. В нашей работе мы предполагаем, что в основе такого влияния могут быть сингулярные свойства веществ в области фазовых переходов второго рода и возникновения критического состояния.

В настоящей работе исследованы межмолекулярные взаимодействия в растворах лутидин-2,6/ $D_2O$  и лутидин-2,6/ $H_2O$  вблизи критических точек  $T_c$  ( $28,35^\circ C$  и  $33,87^\circ C$ , соответственно) с помощью ЯМР  $^1H$  спектроскопии. Обнаружено, что выше температуры фазового перехода в системах  $D_2O/2,6$ - и  $H_2O/2,6$ -лутидина взаимодействия молекул лутидина с молекулами  $H_2O$  более слабые, чем взаимодействия молекул лутидина с молекулами  $D_2O$ . Взаимодействия между молекулами  $H_2O/D_2O$  с атомами водорода в неэквивалентных позициях лутидина различаются. Самыми сильными являются взаимодействия между атомами водорода  $CH_3$  - групп лутидина и молекулами  $H_2O/D_2O$ . В докладе будет проведено обсуждение полученных результатов с изотопическим эффектом по температурам фазовых переходов в растворах лутидина-2,6/ $D_2O$  и -2,6/ $H_2O$ .

## Исследование взаимодействия тиа- и оксакарбоцианиновых красителей с полимерами в растворах и в системах, содержащих магнитные наночастицы

Колганова М.Н., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Пронкин П.Г.,  
Розенфельд М.А., Татиколов А.С.  
ИБХФ РАН, Москва

Комплексообразование тиа- и оксакарбоцианинов с синтетическими и биополимерами в растворе и в составе наносистем, содержащих магнитные наночастицы (МНЧ), было изучено спектрально-флуоресцентными методами. Взаимодействие красителей с полимерами (полистиролсульфоокислота, ДНК, альбумин) приводит к *цис-транс*-конверсии и образованию комплекса *транс*-изомера красителя. Сдвиг изомерного равновесия при комплексообразовании сопровождается значительным ростом флуоресценции [1, 2].

Изучено взаимодействие красителей с полимерами в составе наносистем, содержащих МНЧ. Дисперсия наночастиц магнетита, стабилизированных полистиролсульфоокислотой (ПСК-МНЧ), была получена по методу [3]. Соотношение Fe/ПСК составляло  $\sim 50:1$  в расчете на мономер. По данным ДРС размеры МНЧ в образце составляли 30 – 120 нм. В присутствии ПСК-МНЧ краситель 3,3',9-триэтил-5,5'-диметилксакарбоцианиниодид (ОК5) образует устойчивые агрегаты (димеры,  $\lambda_{\text{abs}} = 470$  нм), и комплекс *транс*-изомера красителя ( $\lambda_{\text{abs}} = 500$  нм,  $\lambda_{\text{fl}} = 504$  нм). Отметим, что взаимодействие оксакарбоцианинов с ПСК в растворе протекает с невысокой константой равновесия комплексообразования ( $\sim 10^3$  л моль<sup>-1</sup>).

Красители 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-9-метилкарбоцианин-бетаин (ТКЦ1) и 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-4,5,4',5'-дibenзо-9-этилтиакарбоцианин-бетаин (ТКЦ2) были использованы в системах МНЧ с покрытиями из сывороточных альбуминов человека и быка, закрепленных свободнорадикальным способом [4]. Наблюдали образование комплекса *транс*-формы, эффективная концентрация комплекса ТКЦ1 по данным флуоресценции  $\sim 90\%$  (100% в растворе белка), что говорит о частичной потере нативных свойств белка покрытия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31196 мол\_а.

- [1] П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов // Химия высоких энергий. 2012. 46. 301.
- [2] A.S. Tatikolov, S.M.V. Costa // Biophys. Chem. 2004. 107. 33.
- [3] S.A. Corr, Y.K. Gun'ko, R. Tekoriute, C.J. Meledandri, D.F. Brougham // J. Phys. Chem. C. 2008. 112. 13324.
- [4] А.В. Бычкова, П.Г. Пронкин, О.Н. Сорокина, А.С. Татиколов, М.А. Розенфельд. Коллоидный журнал, 2014, 76(4), 1-9.



## Проводимость хиральных нанотрубок в приближении Дирака

*Колесников Д.В., Лебедев Н.Г., Иванченко Г.С.*  
ВолГУ, Волгоград

В данной работе производится численный расчет фононных спектров и продольной проводимости хиральных углеродных нанотрубок малых радиусов с учетом кривизны их поверхности. Фононные спектры рассчитывались методами квантовой механики в рамках приближения Дирака в окрестности К-точки. Проводимость углеродных наночастиц вычислялась с использованием двухзонной модели Хаббарда [1].

В работе было показано, что дисперсионные кривые для нанотрубок значительно отличаются от дисперсионных кривых для соответствующих плоских графеновых лент лишь в случае малого радиуса трубки. Это справедливо как для нанотрубок типа «arm-chair», так и для нанотрубок типа «zig-zag». При увеличении радиуса объектов поправка, вносимая кривизной поверхности, квадратично уменьшается, и в пределе бесконечного радиуса кривизны нанотрубки дисперсионные кривые в точности совпадают с дисперсионными кривыми плоских листов графена.

Также в ходе работы были вычислены поправки к проводимости хиральных углеродных нанотрубок для различных температур, вызванные кривизной поверхности. Расчеты проводились для трубок типа «zig-zag» и «arm-chair» с числом элементарных ячеек вдоль окружности нанотрубки, равным трем. Было показано, что в рассмотренном интервале температур поправка составляет не более 5% от проводимости графеновой ленты при температуре 300К. Помимо того, в работе продемонстрировано, что при высоких температурах поправка, вносимая кривизной поверхности, существенно уменьшается.

### Список литературы:

1. G.S.Ivanchenko, N.G.Lebedev . Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotubes in the Framework of the Hubbard Model // Physics of the solid state. - 2007.- Vol.49. – No.1. – p.189-196

## **Преобразование смол пиролиза древесины в горючий газ**

*Колесникова Ю.Ю., Глазов С.В., Кислов В.М., Размыслов А.В.,  
Салганский Е.А., Салганская М.В.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка*

При газификации древесных отходов образуется продукт-газ, содержащий большое количество пиролизных смол в виде аэрозоля. Такой продукт-газ можно использовать лишь в топках парового котла. Для расширения сферы использования продукт-газа необходима его очистка от пиролизных смол. Одним из методов снижения количества смол в продуктах газификации углеродных топлив и одновременного повышения теплоты сгорания продукт-газа является преобразование смол в горючий газ посредством неполного сжигания.

Целью нашей работы было превращение продукт-газа с высоким содержанием пиролизных смол в свободный от смол горючий газ посредством неполного сжигания.

Эксперименты проводили на экспериментальных установках двух типов. Установка первого типа состояла из отдельно стоящих реактора-газификатора и конвертора, соединенных между собой трубкой, по которой продукт-газ со смолами из реактора поступал в конвертор. При этом конверсию смол осуществляли в предварительно разогретой пористой насадке. Для частичного окисления смол в конвертор подавали некоторое количество дополнительного воздуха. В качестве горючего для газификации использовали древесные кубики. В качестве насадки в конверторе использовали цеолит, кольца Рашига и древесный уголь.

Установка второго типа представляла собой единую конструкцию, в которой реактор-газификатор и конвертор смонтированы вместе. В этой установке конвертор включал трубчатый теплообменник и не содержал пористой насадки. В ходе эксперимента проводили одновременный отбор проб газа до конвертора и после него для попарного сравнения.

Как в том, так и в другом случае экспериментально показана принципиальная возможность конверсии продукт-газа с высоким содержанием пиролизных смол, в горючий газ, практически не содержащий смолу. Теплота сгорания горючего газа, полученного в конверторе, не ниже, чем теплота сгорания газообразных продуктов, образующихся при газификации.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН № 26  
«Горение и взрыв»

## Взаимодействие тонкопленочных структур сплава палладия В1 с водородом

*Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Колчина А.С.*

ИПТМ РАН, г.Черноголовка

Ранее нами было установлено[1], что микроструктура пленок сплава палладия В1 ( $Pd_{83}Ag_{17}$ ), формирующаяся на начальных стадиях роста пленок, в существенной мере определяется рядом внешних параметров. К ним относятся следующие: скорость роста пленки, температура роста пленки, химический состав и морфология поверхности подложки, на которой происходит рост пленок. В данной работе проведено исследование влияния микроструктуры тонких пленок сплава В1 на их взаимодействие с водородом при комнатной температуре с использованием метода измерения электрического сопротивления пленок, которое позволило установить следующие закономерности.

Кинетические кривые насыщения образцов пленок сплава при давлении 1 атм. и выделения водорода в среду с парциальным давлением водорода близким к нулю могут быть аналитически описаны только для случаев, когда эти процессы происходят в пределах существования одной фазы. В данном случае такие оценки делались для взаимодействия водорода с  $\alpha$ -фазой сплава палладия. Анализ кинетических данных показал, что процесс выделения водорода из  $\alpha$ -фазы сплава при указанных условиях лимитируется диффузией водорода в объеме зерен исследуемых тонких пленок. В силу малой толщины пленок и большого коэффициента диффузии водорода в  $\beta$ -фазе сплава процесс насыщения водородом происходил за очень короткие времена, что не позволило получить значимых величин констант насыщения. Величина концентрации водорода, полученная в работе как равновесное значение из кривых насыщения и соответствующая растворимости водорода в  $\beta$ -фазе сплава палладия В1 при давлении 1 атм, существенно ниже, чем для крупнозернистых или монокристаллических образцов.

А так же с помощью метода измерения электрического сопротивления в процессе насыщения и выделения водорода из пленок сплава палладия было показано, что диффузионные характеристики и растворимость водорода в исследуемых пленках главным образом определяются микроструктурой полученных пленок, как нами и было ранее предположено[1].

1. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, В.Г. Еременко, Ю. А. Касумов, А.С. Колчина, Экспериментальные исследования начальных стадий роста тонких пленок сплава Pd-Ag, Поверхность, в печати.

## Исследование пористых структур как подложек для сверхтонких палладиевых мембран

*Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Касумов Ю.А., Колчина А.С.*

ИПТМ РАН, г.Черноголовка

За последние десятилетия толщина мембран для сепарации водорода уменьшилась от десятых долей миллиметра до микрон или даже субмикронной толщины[1]. Для обеспечения механической прочности таких тонких селективных слоев на основе палладия применяются градиентно-пористые структуры, отвечающие целому ряду требований:

1. Пористость несущей подложки должна обеспечивать проницаемость по водороду в несколько раз превосходящую проницаемость по водороду палладиевой пленки, то есть не менее  $500 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ час атм.}$  при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

2. Толщина пористой несущей подложки должна обеспечивать уровень механических свойств достаточный для обеспечения целостности композитной мембраны при давлениях до 25 ати.

3. В составе несущей подложки композитной мембраны должен быть пористый слой из нержавеющей стали, или никеля, или других материалов с большим диаметром пор и высокой пористостью, а также пористый диффузионный барьерный слой.

4. Диффузионный барьерный слой должен содержать в себе или в отдельном подслое, прилегающем к палладиевой мембране, компонент близкий по составу к составу палладиевой мембраны, или совпадающий с ним.

5. Толщина барьерного слоя должна быть небольшой (не более 4-5 мкм) и должна обладать порами малого размера ( $\sim 0,1 \text{ мкм}$ ), по крайней мере в слое, прилегающем к палладиевой мембране.

6. Высота микронеровностей на поверхности диффузионного барьерного слоя должна быть менее  $0,1 \text{ мкм}$

7. Напряженное состояние диффузионного барьерного слоя должно быть срелаксированным с образованием развитой дислокационной структуры и микротрещин в слое, прилегающем к палладиевой мембране.

8. Материал несущей подложки должен обеспечивать химическую стойкость в восстановительной среде.

9. Материал и структура несущей подложки должны обеспечивать работу композитной мембраны при температурах до  $700^\circ\text{C}$  без изменения ее эксплуатационных свойств.

1. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток, Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011, **9 (101)**, 25-31.

## **Физико-химические характеристики крови при развитии гемолитической анемии и введении наночастиц железа**

*Коноваленко Д.П.<sup>1</sup>, Хомяков А.А.<sup>1</sup>, Богословская О.А.<sup>2</sup>, Рахметова А.А.<sup>2</sup>,  
Ольховская И.П.<sup>2</sup>, Глушченко Н.Н.<sup>2</sup>*

1. РУДН, Россия, Москва.

2. ФГБУ ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, Россия, Москва.

Отравления метгемоглобинообразующими ксенобиотиками, приводят к развитию нарушений со стороны системы кроветворения: развивается гемолитическая анемия. Известно, что препараты железа широко применяются при лечении железодефицитной анемии. Мы предположили, что введение наночастиц (НЧ) железа может повлиять на развитие и гемолитической анемии, вызванной введением фенилгидразина гидрохлорида (ФГ г/х).

Для моделирования гемолитической анемии мышам линии SHK массой 18-20 г однократно внутрибрюшинно вводили ФГ г/х. Для изучения влияния НЧ железа на развитие анемии, готовили водную суспензию НЧ, которую внутрибрюшинно вводили животным за 3-е суток до введения ФГ г/х. Затем на определённые сутки мышей декапитировали и отбирали кровь для анализа на содержание гемоглобина и оксигемоглобина. Определение гемоглобина проводили гемихромным методом: гемоглобин крови под действием поверхностно-активного вещества переходит в низкоспиновую форму – гемихром, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации гемоглобина в крови и измеряется фотометрически при длине волны 540 нм. Определение содержания оксигемоглобина проводили спектрофотометрически. Для этого к образцам гепаринизированной крови добавляли дистиллированную воду, фосфатный буфер, раствор аммиака. Регистрация спектров поглощения производилась в диапазоне 450 – 650 нм. Определение количества эритроцитов в крови проводили в камере Горяева.

Показано, что введение ФГ г/х животным индуцирует развитие гемолитической анемии: уменьшается количество эритроцитов, снижается уровень гемоглобина и оксигемоглобина, изменяются цветовые показатели крови. Установлено, что введение НЧ железа за 3 суток до введения ФГ г/х снижает тяжесть протекания гемолитической анемии: увеличивается содержание гемоглобина, оксигемоглобина и количества эритроцитов в крови, снижается содержание поврежденных эритроцитов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования НЧ железа при профилактической терапии гемолитической анемии.

## **Изучение активности, селективности и эволюции катализатора парового реформинга метана, устойчивого к H<sub>2</sub>S**

*Константинов Г.И., Курдюмов С.С., Максимов Ю.В., Мурзин В.Ю.,  
Цодиков М.В.*  
ИНХС РАН, Москва

В работе представлены результаты изучения активности и селективности никелевого катализатора парового реформинга метана, полученного на основе смешанных оксидов, выделенных из слоистого вермикулита. Определены серо- и коксоустойчивость катализатора.

Показано, что степень превращения метана в процессе конверсии близка к равновесной, при этом катализатор проявляет устойчивость к присутствию сероводорода в парогазовой смеси и обладает стабильностью к коксообразованию.

В работе представлены результаты изучения активности и селективности никелевого катализатора парового реформинга метана, полученного на основе смешанных оксидов, выделенных из слоистого вермикулита. Определены серо- и коксоустойчивость катализатора.

Показано, что при формировании катализатора и в ходе самого катализа на поверхности системы протекают твердофазные превращения нанесенных активных компонентов с ионами железа, присутствующими в носителе, полученном на основе вермикулита.

Установлено, что после нанесения активных компонентов (Ni-La) и термообработки при 9000С на поверхности катализатора формируются фазы оксида никеля, суперпарамагнитные частицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, распределенные в структуре смешанной шпинели состава Mg(FeAl)O<sub>4</sub>± $\delta$ . В ходе предварительной восстановительной активации водородом происходит взаимодействие поверхностных фаз с формированием гибридных систем "ядро-оболочка". Ядро представляет собой сплав FeNi размером 10 нм, которое окружено оболочкой, представленной в виде суперпарамагнитных кластеров  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером 1-4 нм., сильно взаимодействующих с ядром и структурой шпинели.

Так же было обнаружено, что после проведения процесса парового реформинга метана с примесью H<sub>2</sub>S в размере 30ppm, структура "ядро-оболочка" укрупняется. Укрупнение частиц происходит в результате увеличения размера ядра, в то время как размер оболочки остается без изменения

Предполагается, что оболочка активно участвует в разложение сероводорода, в то время как ядро системы проявляет высокую активность в процессе парового реформинга метана.

## Новый метод определения объема активации и объема реакции при нулевом избыточном гидростатическом давлении

Корнилов Д.А., Киселёв В.Д.  
К(П)ФУ, Казань

Нами обнаружена надежная зависимость ( $R^2=0.99$ ,  $n=32$ ) между касательным модулем логарифма константы скорости при  $P=1$  бар и секущим модулем логарифма отношения констант скоростей при  $P=1000$  бар, которая позволяет предсказывать значение объема активации при давлении  $P=1$  бар. Для этого достаточно определить значения лишь двух констант скоростей или равновесия при давлениях  $P=1$  бар и  $P=1000$  бар.

Объем активации – величина, меняющаяся с давлением (зависимость  $\ln k$  от  $P$  представляет собой кривую). Для анализа объемных изменений нам необходима величина  $\Delta V_0^\ddagger$  – объем активации при нулевом избыточном гидростатическом давлении, которая определяется по угловому коэффициенту касательной к графику зависимости  $\ln k$  от  $P$  при  $P=1$  бар. Обычно значение  $\Delta V_0^\ddagger$  определяется с довольно большой ошибкой.

Объем активации определяется из зависимости  $\ln(k_P/k_{P=1})$  от  $P$ , которая прекрасно описывается уравнением Тайта. К тому же, из теории переходного состояния, которая приписывает активированному комплексу молекулярные свойства, следует, что уравнение Тайта работает для активированного комплекса также хорошо, как и для реагентов. На основании этого можно предположить, что правило непересечения выполняется и для кривых, представляющих собой зависимости  $\ln(k_P/k_{P=1})$  от  $P$ . Зависимость  $\ln(K_P/K_{P=1})$  от  $P$  также прекрасно описывается уравнением Тайта. Правило непересечения должно выполняться и для кривых данного типа. Объединив данные, полученные по константам скоростей и константам равновесия и обозначив константу скорости  $k$  и константу равновесия  $K$  через  $L$ , получаем следующую зависимость, позволяющую предсказывать значение объема активации и объема реакции при нулевом избыточном гидростатическом давлении:

$$\frac{\partial P}{\partial \ln L} = (0.858 \pm 0.015) \left( \frac{1000}{\ln L_{P=1000} - \ln L_{P=1}} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau_s} \right)^n \right) \right] \quad (1)$$

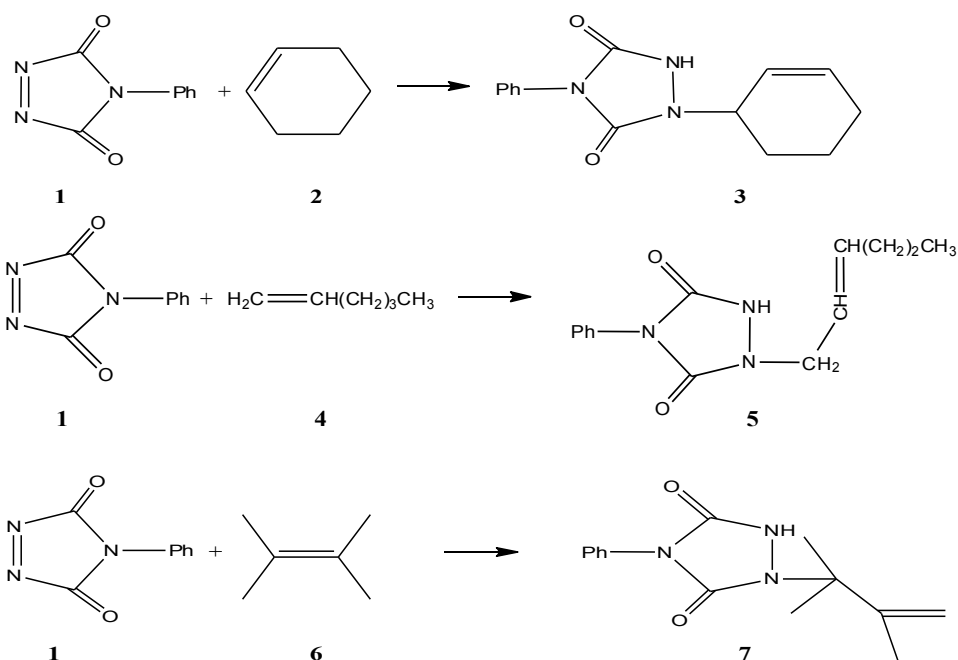
## 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дион в еновых реакциях с циклогексеном, 1-гексеном и 2,3-диметил-2-бутеном

Корнилов Д.А.<sup>1</sup>, Киселёв В.Д.<sup>1</sup>, Кашаева Е.А.<sup>1</sup>, Потапова Л.Н.<sup>1</sup>,  
Коновалов А.И.<sup>2</sup>

1. К(П)ФУ, Казань

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

Нами были изучены еновые реакции 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона (**1**) с циклогексеном (**2**), гексеном-1 (**4**) и 2,3-диметилбутеном-2 (**6**). Значения энтальпии (53.3; 51.3; 20.0 кДж/моль), энтропии (-106; -122; -144 Дж/(моль·К) и объема активации (-29.1; -31.0; -см<sup>3</sup>/моль), объема реакции (-25.0; -26.6; -см<sup>3</sup>/моль) и энтальпии реакции (-155.9; -158.2; -150.2 кДж/моль) были получены впервые для реакций **1+2**, **1+4** и **1+6** соответственно.



Константы равновесия этих еновых реакций превышают  $10^{18}$  л/моль и эти реакции могут рассматриваться как необратимые.



## Применение методов оптического манипулирования и фемтосекундной лазерной нанохирургии в доимплантационном развитии млекопитающих.

*Костров А.Н., Залесский А.Д., Осыченко А.А., Захарченко Е.О.,  
Астафьев А.А., Шахбазян А.К., Надточенко В.А.  
ИХФ РАН, Москва*

Доимплантационное развитие млекопитающих – тонкий и сложный процесс, изучение которого является важной фундаментальной задачей. Манипуляции с ранними эмбрионами млекопитающих – один из наиболее существенных подходов изучения доимплантационного развития. Остросфокусированное лазерное излучение можно использовать в качестве «пинцета» за счет различных опто-механических эффектов, и осуществлять манипулирование мезоскопическими биологическими объектами. При использовании фемтосекундных импульсов в фокальной плоскости объектива можно получить высокую плотность мощности излучения. Это приводит к тому, что оптически прозрачный биологический материал становится поглощающим за счет нелинейно-оптических эффектов. Фемтосекундные импульсы обеспечивают высокую плотность мощности излучения при невысокой энергии импульса (порядка 1 нДж), и в результате удается сфокусированный лазерный луч использовать в качестве лазерного «скальпеля» без значительного теплового повреждения биообъекта.

В нашей лаборатории были проведены эксперименты по слиянию двухклеточных эмбрионов мыши с целью получения тетраплоидных бластоцист (рис.1). Метод лазерного слияния клеток, в частности, внутри доимплантационных эмбрионах млекопитающих, может найти широкое применение для практических задач, таких, как клонирование, и стать инструментом для фундаментальных исследований: например, влиянии ядерно-цитоплазматического соотношения на развитие.

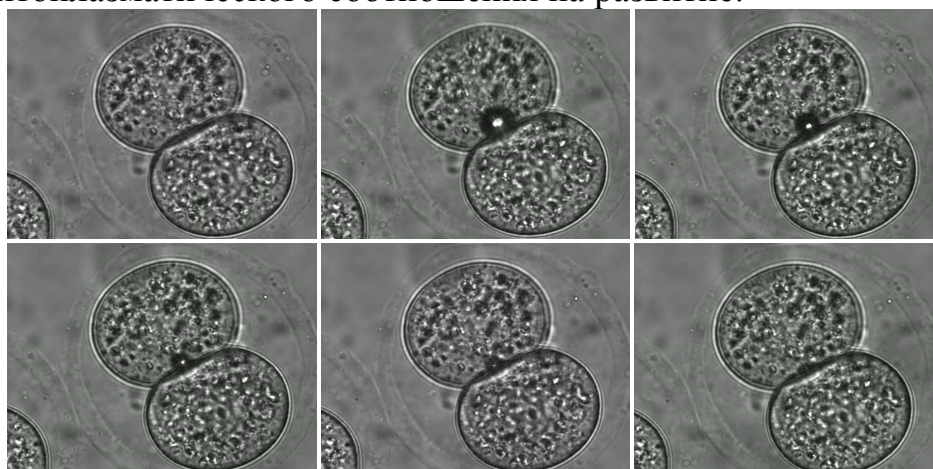


Рис. 1. Фемтосекундное лазерное слияние двух бластомеров эмбриона мыши. Первый кадр на рисунке соответствует началу воздействия. Последующие кадры соответствуют времени 0,04 с, 1,0 с, 2,0 с, 2,5 с и 3 с после воздействия соответственно.

## **Влияние на электрофизические свойства фторсодержащих полимеров физико-химических изменений в их поверхности при напылении на них различных металлов.**

*Кочервинский В.В.<sup>1</sup>, Чубунова Е.В.<sup>2</sup>, Лебединский Ю.Ю.<sup>2</sup>, Павлов А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*ОАО НИФХИ, Москва*

<sup>2</sup>*НИЯУ МИФИ, Москва*

Для изучения электрофизических свойств пленок сополимеров винилиденфторида ВДФ с тетрафторэтиленом ТФЭ состава 94/6 и 71/29. на них методом термического испарения наносили электроды из Al или Au. Для исследования химических изменений, как в напыляемом металле, так и в поверхности полимеров использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. In situ регистрировали изменение в характеристиках электронных спектров углерода и фтора полимера при повышении толщины напыляемого металла. При напылении Al, он вступает в химические реакции с поверхностными атомами обоих сополимеров. В спектрах линий C1s и F1s возникают новые компоненты, смещенные к более низким энергиям. Это связывается с образованием в поверхности полимера новых функциональных групп по типу Al-C и Al-F. Наряду с ними есть и группы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые регистрируются по форме линии Al2p. Новых химических групп в поверхности при напылении Au не обнаружено. Низковольтные значения диэлектрической проницаемости и ac проводимости оказываются выше в случае электродов из Au. Это можно связать с тем, что в случае образцов с Al электродами последние оказываются частично блокированными. В этом случае следует ожидать особенностей вольт-фарадных характеристик в полях высокой напряженности. Временная зависимость электрической индукции D при подаче ступенчатого поля E на сегнетоэлектрик с остаточной поляризацией P<sub>r</sub> и проводимостью σ описывается соотношением

$$D = \varepsilon_0 E + \sigma t^m E + 2P_r \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau_s} \right)^n \right) \right]$$

При малых временах переключения спонтанной поляризации τ<sub>s</sub> из кривых D(t) считали σ. Оказалось, что в пленках с электродами из Au она оказалась в несколько раз выше. Для проверки роли сильных акцепторных свойств фтора при напылении золота на ряд полимеров, где закономерно менялась концентрация атомов фтора следили за энергией связи линии Au4f. Показано, что во всех случаях линия Au4f оказалась смещенной в сторону более высоких энергий связи (по отношению к табличным значениям), а величина смещения пропорциональна концентрации атомов фтора. Это следует связать с формированием на границе раздела Au-полимер двойного электрического слоя, за счет перехода электрона с Au на полимер.

## **Влияние спутного потока газа на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ni +Al**

*Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Рубцов Н.М.*  
ИСМАН, Черноголовка

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей Ni +Al насыпной плотности при продуве образца аргоном или азотом (спутная фильтрация), так и без продува. В работе использовался порошок никеля, получаемый электролитическим способом - никель марки ПНЭ-1. Также использовался порошок алюминия АСД-4. В ходе проведенных исследований было установлено, что эквимольная смесь порошков Ni+Al горит следующим образом. По смеси стационарно распространяется плоский фронт. За ним, то отставая, то догоняя первый происходит сгорание исходных реагентов, не сгоревших в первом фронте. Внешне горение выглядит следующим образом. На боковой поверхности засыпки возникает яркий очаг, который охватывает всю боковую поверхность и практически сливается с первым фронтом. Первый фронт продолжает двигаться и между ним и местом, где остановился второй фронт, возникает относительно темная область. Затем на боковой поверхности засыпки опять возникает яркий очаг и процесс повторяется. Такой характер горения нашел отражение во внешнем виде продуктов синтеза. Полученный цилиндрический образец состоит из чередующихся светлых и темных полосок. Продув засыпки аргоном не привел к существенному изменению скорости и характера распространения фронта горения. Продув засыпки азотом привел к незначительному увеличению скорости горения и переходу от пульсирующего к спиновому режиму горения в нижней части засыпки. Грануляция исходной смеси привела к кардинальному изменению режима горения. Исчезли пульсации, горение распространяется в виде единого фронта. Спутный поток азота, в отличие от порошковой смеси, стабилизирует фронт горения и делает его более плоским. Скорость горения увеличивается в полтора раза. Такое принципиальное изменение режима горения, по-видимому связано с тем, что для гранулированных смесей процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы. Т.е. грануляция делает невозможным реализацию конвективно-кондуктивного режима горения смеси Ni+Al, который и обеспечивал нестационарные эффекты при горении порошковой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26\_2014г).

## **Исследование влияния механической активации на горение прессованных образцов и образцов насыпной плотности из смеси Ni-Al**

*Сеплярский Б.С., Кочетов Н.А., Кочетков Р.А.*

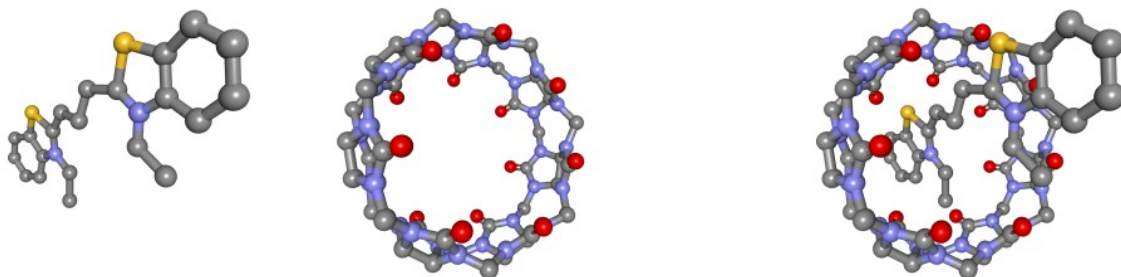
ИСМАН, Черноголовка

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как прессованных образцов, так и образцов насыпной плотности из смеси Ni-Al, подвергнутой механической активации. В работе использовался порошок никеля, получаемый карбонильным способом - никель марки ПНК-1. В этом порошке никеля частицы с размером менее 10 мкм, составляли 50%, а частицы с размером менее 18 мкм составляли 90% от общей массы частиц. Также использовался порошок алюминия АСД-4. В этом порошке алюминия частицы с размером менее 11 мкм, составляли 50%, а частицы с размером менее 16 мкм составляли 90% от от общей массы частиц. Механоактивация (МА) эквимолярной смеси порошков Ni+Al проводилась в течение 5 минут при ускорении 90g в механоактиваторе АГО-2 в атмосфере воздуха. После МА, образовавшиеся композитные частицы отсеивались, а в барабаны активатора, со слоями смеси, налипших на его стенки и поверхность шаров, наливали 40 мл дистиллированной воды, и проводили дополнительную активацию в течение 3 минут. В результате активации в жидкости образовывались частицы чешуйчатой формы. Из исходной смеси, смеси подвергнутой МА и дополнительно активированной в воде (диспергированной) смеси прессовали образцы диаметром 10 мм и высотой 10-18,5 мм. Горение образцов изучали в среде аргона при давлении 1 bar. Другая часть этих же смесей засыпалась в пробирку и сжигалась без предварительного прессования. Оказалось, что линейная скорость горения образцов спрессованных из исходной смеси почти в 5 раз больше скорости насыпной смеси, а массовая больше в 7 раз. Скорость горения образцов спрессованных из МА смеси в 1.1 раза больше скорости насыпной смеси, а массовая больше в 1.18 раза. Следует отметить, что в отличие от исходной смеси насыпная плотность МА смеси составляла 0.91 от плотности прессованной. Особенно неожиданные результаты с точки зрения кондуктивной теории горения были получены для диспергированной смеси. Для этой смеси линейная скорость горения насыпной смеси была в 1.7 раза больше скорости прессованной смеси, а массовые скорости горения были равными. Была высказана гипотеза, что для диспергированной смеси основным является лучистый механизм теплопередачи в волне горения. Расчеты и специально проведенные эксперименты подтвердили эту гипотезу.

## Исследование фотофизических свойств органических красителей и их супрамолекулярных комплексов в силикатных гелях.

*Пилипенко М.С., Иванов Д.А., Молчанов С.П., Кошкин А.В., Петров Н.Х.*  
ЦФ РАН, Москва

С целью исследования влияния жесткой не кристаллической матрицы на фотофизические свойства органических красителей, по методике золь-гель синтеза получены образцы прозрачных гелей на основе тетраэтоксисилана, содержащие флуоресцентные красители различной природы и комплексы 3,3'-диэтилтиакарбоцианин иодида с кукурбит[7]урилом.



Образцы прозрачных флуоресцентных гелей были исследованы методами флуоресцентной и атомно-силовой микроскопии, определены максимальные концентрации флуорофоров и комплексов в реакционной смеси, не приводящие к образованию микрокристаллов в объеме гелей.

С помощью методов флуоресцентной спектроскопии проведены сравнительные исследования фотофизических свойств комплексов в растворе и матрице геля, выявлены основные закономерности влияния состава геля на фотофизические свойства красителей.

Показано, что полученные флуоресцентные материалы являются эффективными сенсорами на наличие летучих органических соединений в газовой фазе; проведены исследования влияния состава геля на его сенсорные свойства.

## ***In situ* исследование методом порошковой рентгеновской дифракции влияния ионов $Al^{3+}$ на восстановление оксида кобальта**

Козмец Е.Г.<sup>1,2</sup>, Черепанова С.В.<sup>1,2,3</sup>, Булавченко О.А.<sup>1,2</sup>, Селютин А.Г.<sup>1,2,3</sup>,  
Сименцова И.И.<sup>1</sup>

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. НГУ, НОЦ ЭК, Новосибирск

Процесс Фишера-Тропша – реакция синтеза углеводородов из СО и  $H_2$ , протекающая в присутствии катализаторов, в частности, кобальтовых. Промышленные кобальтовые катализаторы зачастую представляют из себя нанесенные на гамма-оксид алюминия наночастицы металла, получаемые активацией восстановлением при температурах  $\sim 400$  °С.

Восстановление модельных систем (массивных образцов  $Co_3O_4$ ) и промышленных катализаторов происходит с различием. Массивный  $Co_3O_4$  восстанавливается в один этап до металлического Со со структурой г.п.у. Однако, восстановление нанесенных образцов  $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$  происходит в два этапа: первый – образование кристаллического СоО, второй – восстановление до металлического г.ц.к. кобальта. Одним из возможных факторов, объясняющих такое различие, является наличие ионов алюминия, которые могут модифицировать нанесенный оксид кобальта на этапе прокаливания катализатора и/или на этапе восстановления.

В настоящей работе было исследовано влияние ионов алюминия на процесс восстановления оксида кобальта в процессе нагрева в атмосфере водорода методом порошковой рентгеновской дифракции в режиме *in situ*. Был исследован ряд образцов  $Co_{3-x}Al_xO_4$  ( $0.05 \leq x \leq 1$ ), полученных методом соосаждения  $Co^{2+}$  и  $Al^{3+}$  из растворов азотнокислых солей с последующим прокаливанием при температуре 500°С. Вариация количества алюминия, допирующего  $Co_3O_4$ , позволяет получить приближение к определенным состояниям, возможным на реальных каталитических системах.

Было показано, что ионы алюминия действительно замедляют восстановление СоО в металлический кобальт. При этом, при относительно малых и больших степенях замещения, по-видимому, образуется СоО с различной структурой. В первом случае металлический кобальт появляется сразу после исчезновения фазы  $Co_3O_4$ , во втором восстановление СоО еще более затруднено, и, кроме того, на рентгенограммах присутствует диффузное рассеяние, свидетельствующее об отличии структуры монооксида кобальта с относительно высоким содержанием ионов алюминия от структуры обычного СоО, принадлежащего к структурному типу NaCl. Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова.

## **Импедансное исследование сополимера метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты с различными пропорциями добавления углеродных нанотрубок**

*Крутойров А.А., Запороцкова И.В.*  
ВолГУ, Волгоград

В качестве исследуемого материала был взят полимер - Метилметакрилат (Сложный метиловый эфир метакриловой кислоты). Более 50 % производимого метилметакрилата используется для получения акриловых полимеров. В форме полиметилметакрилата и других смол, он применяется, главным образом, в виде листов пластика, порошков для литья и формовки, поверхностных покрытий, эмульсионных полимеров, волокон, чернил и пленок. Метилметакрилат также применяется в производстве материалов, известных под названием плексигласа или люцита.

Выбор данного полимера обусловлен хорошими значениями изменения его прочностных характеристик, при взаимодействии с углеродными трубками, либо другими фуллеренами. Композитные материалы на основе полимеров, с добавлениями углеродных наноструктур (фуллерены, графены, углеродные нанотрубки), давно являются предметом исследований в связи с использованием этих материалов в электротехнике и электронике. Особый интерес представляет полимеры допированные углеродными нанотрубками, так как механически прочные волокна трубок увеличивают износостойкость материала, а образующаяся в матрице полимера пространственная сетка состоящая из электропроводящих цепочек приводит к высокой проводимости композита, в то время как объем содержания наполнителя достаточно мал. Материал показывал высокий процент увеличения статической и динамической прочностей. В связи с этим было выдвинуто (а затем и подтверждено) предположение что материал способен показать хорошие результаты при измерении его импеданса.

В работе к полученным образцам применялась разность потенциалов в диапазоне от -1 V до 20 V, с частотами 200 kHz, 300 kHz и 400 kHz. Разность потенциалов создавалась с помощью двух металлических электродов, между которыми зажимался исследуемый образец. Получены значения импеданса для образцов с различным содержанием УНТ.

### **Литература**

- [1] Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. – 1977 – V. 99 – P. 4899 – 4906.
- [2] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения.– Москва. – 2005. – 196 С.
- [3] Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства [Текст] : [монография] / И.В. Запороцкова ; Гос. образоват. учреждение высш.

проф. образования «Волгогр. гос. ун-т». – Волгоград : - Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.

[4] Запороцкова И.В., Первалова Е.В. Борные нанотрубки: полуэмпирические исследования строения и некоторых физико-химических свойств // Технология металлов. – 2009.- №9. – С. 25-29.

[5] Литинский А.О., Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В. Модель ионно-встроенного ковалентно-циклического кластера в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. № 1. – С. 189.

[6] Елецкий А.В. Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // Успехи физических наук. - 1995. - Т. 165. № 9.



## **PbF: к поиску вариаций фундаментальных постоянных**

*Кудашов А.Д.<sup>1,2</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>, Петров А.Н.<sup>1,2</sup>, Титов А.В.<sup>1,2</sup>*

1. СПбГУ, Санкт-Петербург

2. ПИЯФ, Гатчина

На возможное изменение со временем гравитационной постоянной указывал еще Поль Дирак [1], в последние же годы отмечается повышенный интерес к вариациям других фундаментальных постоянных, в частности, постоянной тонкой структуры  $\alpha$  [2]. Поиск данных явлений представляет большой интерес для развития физики и космологии, и растет количество попыток их наблюдения в лабораторных условиях. Недавно было предложено использовать для этих целей радикал PbF [3].

Для основного электронного терма PbF экспериментально доказано существование близких, с расщеплением 266,285 МГц [4], вращательных уровней противоположной четности. Такая квазивырожденность вызвана взаимным сокращением эффектов омега-удвоения и магнитного сверхтонкого взаимодействия. Релятивистские поправки к данным эффектам имеют существенно различную зависимость от  $\alpha$ , что делает переход между вышеуказанными уровнями крайне чувствительным к возможным вариациям данной величины.

С применением высокоточных неэмпирических методов, позволяющих учесть многие релятивистские эффекты, а также эффекты электронной корреляции, нами были получены спектроскопические характеристики (вращательная постоянная, константа  $\Omega$ -удвоения, константы сверхтонкого расщепления) основного электронного состояния радикала PbF для различных колебательных уровней и их зависимость от возможной вариации  $\alpha$ , с целью найти оптимальное электронно-колебательное состояние для экспериментального поиска вариации фундаментальных постоянных. Работа поддержана грантом СПбГУ 0.38.652.2013 и грантом РФФИ 13-02-01406.

### Литература

[1] P. A. M. Dirac, Nature (London) 139, 323 (1937).

[2] J. K. Webb, J. A. King, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, R. F. Carswell, and M. B. Bainbridge, Phys. Rev. Lett. 107, 191101 (2011).

[3] V. V. Flambaum, Y. V. Stadnik, M. G. Kozlov, and A. N. Petrov, Phys. Rev. A 88, 052124 (2013).

[4] L. D. Alpeh, J.-U. Grabow, A. N. Petrov, R. Mawhorter, B. Murphy, A. Baum, T. J. Sears, T. Zh. Yang, P. M. Rupasinghe, C. P. McRaven, and N. E. Shafer-Ray, Phys. Rev. A 83, 040501(R) (2011).

## **Взаимосвязь механизмов фото- и газочувствительности композитных нанопленок на основе сложных оксидов олова и титана.**

Куприянов М.Ю., Завьялов С.А.  
НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Изучены особенности структуры и физико-химических свойств пленочных материалов на основе смешанных оксидов олова и титана. Оксид-оксидные композиты готовились методом гидролиза растворов хлоридных комплексов олова и титана с последующим соосаждением их на кварцевые подложки и последующего термолиза при 450°C. Структура пленок исследована методами прецизионного рентгенофазового анализа, сканирующей атомно-силовой микроскопии. Установлено, что при содержании примеси TiO<sub>2</sub> порядка 10% пленки являются наноструктурированными системами. Образующие пленку наночастицы состоят из ядра кристаллической фазы, покрытого внешней оболочкой, образованной аморфными оксидами олова.

Исследованы электрофизические и сенсорные свойства образцов. Показано, что изученные пленки при температуре 300К имеют очень низкую электропроводность ( $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Освещение пленок светом в спектральном диапазоне 250 - 350 nm вызывает необычно большой внутренний фотоэффект, - отношение фотопроводимости к темновой достигает шести порядков. После выключения освещения система релаксирует к новому устойчивому состоянию с высокой проводимостью, близкой к соответствующим значениям пленок из чистого оксида олова (порядка  $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Исходное состояние пленок достигается после прогрева при 750К. Аналогичная картина наблюдается в темновых условиях при взаимодействии пленок с молекулярным водородом. При комнатной температуре в атмосфере чистого водорода проводимость пленок возрастает на 5 - 6 порядков, при этом время адсорбционного отклика электропроводности не превышает 100с. В отличие от фотоэффекта, адсорбционный эффект полностью обратим при комнатной температуре.

На основании полученных данных предложен механизм проводимости пленок и установлена его связь с возникновением сигнала сенсорного отклика. Механизм основан на представлении о захвате электронов проводимости на границе раздела наночастиц и окружающей матрицы, что обеспечивает низкую исходную проводимость пленок. Освещение и адсорбция приводят к лавинообразной инжекции локализованных электронов в зону проводимости матрицы, что приводит к возникновению аномально больших сигналов сенсорного отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00286.

## Взаимодействие молекулярного кислорода с нитрозильными комплексами *мезо*-моно-пиридил-три-арил-порфиринов кобальта(II)

Куртикян Т.С., Габриелян Н.А., Казарян Р.К.  
ЦИСМ НТЦОФХ НАН РА, Ереван, Армения

Моноксид азота (NO) играет чрезвычайно важные роли в живых организмах. Во многих случаях его физиологическая активность обусловлена взаимодействием с металлопорфинами, являющимися активными центрами многочисленных жизненно-важных ферментов.

Взаимодействие NO с сублимированными слоями *мезо*-моно-4-пиридил- и *мезо*-моно-3-пиридил-три-фенил-порфиринов кобальта (CoM4PyTFP и CoM3PyTFP), а также соответствующих толильных производных (CoM4PyTTP и CoM3PyTTP) в условиях низких температур приводит к образованию 5- и 6-координационных нитрозильных комплексов. В последних 6-ое координационное положение занято пиридилльной группой соседней молекулы в слое вследствие самоассоциации молекул с образованием координационных олигомеров.

Как показали ИК-спектральные измерения, в которых использовался также изотопный аналог  $^{15}\text{NO}$ , продолжительная выдержка этих слоев в атмосфере кислорода ведет к 6-координационным нитратным комплексам, за образование которых ответственны 6-координационные нитрозильные комплексы, тогда как 5-координационные комплексы оставались неизменными. В подтверждение сказанному, слои, содержащие нитрозильные комплексы *мезо*-тетра-арильных производных (CoTFP и CoTTP), в атмосфере кислорода не претерпевали каких-либо изменений.

На основании проведенных исследований можно предположить, что на начальной стадии реакции имеет место замещение лабильного в 6-координационном комплексе NO кислородом. Далее протекает реакция диоксигенации монооксида оксида, в результате которой NO переходит в нитрат по механизму, детально описанному в работах [1, 2] для кислородных комплексов Co-порфиринов, в том числе с *транс*-пиридиновым лигандом [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения (Грант # 13-1D033).

- [1]. Kurtikyan T. S., Eksuzyan S. R., Hayrapetyan V. A., Martirosyan G. G., Hovhannisyan G. S., Goodwin J. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13861-13870.
- [2]. Kurtikyan T. S., Eksuzyan S. R., Goodwin J. A., Hovhannisyan G. S., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12046-12056.

## Влияние перекристаллизации воды на её диэлектрическую проницаемость, вязкость и состояние Н-связей

Лаврик Н.Л.<sup>1</sup>, Горностаева Е.В.<sup>2</sup>

1 ИХКГ СОРАН, Новосибирск

2 НГУ, Новосибирск

В последнее время качество питьевой воды значительно ухудшилось. В рамках этой проблемы особый интерес представляет талая вода, поскольку использование такой воды согласно разным источникам может оказывать положительный эффект на здоровье человека.

Феноменом талой воды будем называть воду, применение которой оказывает более стимулирующее влияние, чем использование обычной воды, на рост растений, плодовитость животных (биология), лечебные свойства (медицина) и т.д. С физико-химической точки зрения понятие «талая вода» можно расклассифицировать по 2 типам: 1 тип - талая природная снеговая вода, т.е. облегчённая вода, поскольку снег имеет меньшую концентрацию изотопов дейтерия относительно воды данной местности; 2 тип – талая «лабораторная» вода, полученная в результате плавления льда, приготовленного в лаборатории замораживанием приблизительно 50-60% исходной воды, которая является утяжелённой. Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств талой воды 2-го типа.

Установлено, что диэлектрическая проницаемость талой воды отличается от диэлектрической проницаемости исходных вод. Для образцов очищенной (деионизованная, дистиллированная) имеет место уменьшение диэлектрической проницаемости, а для образцов неочищенной воды (водопроводная горячая и холодная) происходит увеличение диэлектрической проницаемости. Предложено возможное объяснение, заключающееся в том, что для неочищенных вод происходит уменьшение концентрации примесей в талой воде (уменьшение фактора проводимости), а для очищенных вод изменение диэлектрической проницаемости связано с изменением  $pH$  в талой воде (рост фактора проводимости).

Показано, что измерение кинематической вязкости на вискозиметре ВПЖ-1 в пределах экспериментальной погрешности не позволяет выявить различий между образцами талой и контрольной (исходной) деионизованной воды.

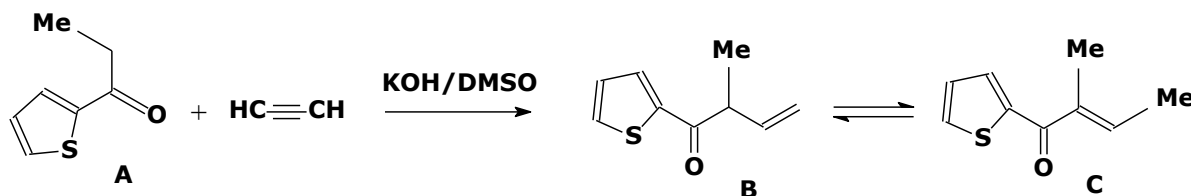
Обнаружено, что распределения по энергиям Н-связей (а также их температурные зависимости) для образцов талой и исходной (дистиллированной и деионизованной) воды в пределах чувствительности стандартных спектрофотометров совпадают; сделан вывод об идентичности сетки Н-связей талой и исходной вод.

## Квантовохимическое исследование механизма начальной стадии стереоселективной сборки 2,3,4-триметил-7-метилден-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октана

Ларионова Е.Ю.<sup>1</sup>, Витковская Н.М.<sup>2</sup>, Трофимов Б.А.<sup>3</sup>

1. Восточно-Сибирский институт МВД России, Иркутск.
2. Иркутский государственный университет, Иркутск.
3. Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск.

В 2009 г. открыта уникальная реакция стереоселективной сборки бициклооктанов при использовании в качестве катализаторов суперосновных суспензий гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфоксиде, обеспечивающих образование активных карбанионных интермедиатов и высокоселективный синтез сложных биологически активных систем [1]. В рамках метода квантовой химии MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\* с учетом сольватационных эффектов в континуальной модели РСМ изучена первая стадия стереоселективной сборки 2,3,4-триметил-7-метилден-1,5-ди(тиофен-2-ил)-6,8-диоксабицикло-[3.2.1]октана из аниона этинилтиофена и молекулы ацетилен.



Структура карбаниона этинилтиофена **A** с *SP*-положением метильной группы и *SP*-положением гетероатома серы относительно атома кислорода – C=O группы на ~4,7 ккал/моль энергетически выгоднее карбаниона **A** с *AP*-положением метильной группы и *AP*-положением атома серы. Присоединение молекулы ацетилен к **A**-аниону осуществляется через предреакционный комплекс с энтальпией образования –3,4 ккал/моль, который через переходное состояние с *транс*-искажением ацетиленового фрагмента с энергией активации 16,4 ккал/моль преобразуется в термодинамически устойчивый (–4,5 ккал/моль) карбанион **B** строения, протонирование которого происходит с понижением энергии и тепловой эффект данной стадии составляет –33,3 ккал/моль.

*C*-изомер с *SP*-положением метильной группы и *SP*-положением серы к атому кислорода –C=O группы на 3,7 ккал/моль предпочтительнее всех рассмотренных различных изомерных и конформерных форм **B** и **C** продуктов реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 012-03-00912).

1. B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, I.A. Ushakov et al., Eur. J. Org. Chem., 2009, 30, 5142.

## Квантовохимическое исследование присоединения воды и сероводорода к ацетилену в суперосновной среде KOH/DMSO

Витковская Н.М.<sup>1</sup>, Скитневская А.Д.<sup>1</sup>, Ларионова Е.Ю.<sup>1</sup>, Барбаев И.Г.<sup>1</sup>,  
Трофимов Б.А.<sup>2</sup>

1. ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск
2. ИРИХ СО РАН, Иркутск

В суперосновной системе KOH/DMSO оказывается возможным прямой синтез дивинилсульфида, тогда как в случае кислородного аналога осуществляется гидратационная тримеризация ацетилена, в результате которой из трех молекул ацетилена и одной молекулы воды образуется 2-винилокси-1,3-бутадиен [1]. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) первой стадии этих реакций: нуклеофильное присоединение молекул  $H_2X$  ( $X=O, S$ ) к ацетилену, получены в рамках метода MP2/6-311++G\*\*//B3LYP/6-31G\*. Для описания суперосновной среды включены в расчет пять молекул растворителя DMSO, составляющих ближайшее координационное окружение недиссоциированного гидроксида калия, что в сочетании с континуальной моделью РСМ обеспечивает адекватное описание специфических и неспецифических эффектов сольватации.

Взаимодействие молекул ацетилена и воды в присутствии 5DMSO·KOH приводит к образованию стабильного предреакционного комплекса 5DMSO·KOH·H<sub>2</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (**1**). Комплекс **1** через переходное состояние с активационным барьером 26,0 ккал/моль перегруппировывается в комплекс 5DMSO·H<sub>2</sub>O·K<sup>+</sup>[HC=CH–OH]<sup>–</sup> (**2**). При достаточно свободном движении протона из **2** образуется молекула винилового спирта в составе 5DMSO·KOH·CH<sub>2</sub>=CHOH (**3**). Формирование алкоголята калия в комплексе 5DMSO·H<sub>2</sub>O·K<sup>+</sup>[H<sub>2</sub>C=CH–O]<sup>–</sup> (**4**) выгоднее на 31,3 ккал/моль, чем винилового спирта в составе **3**.

Взаимодействие молекул ацетилена и сероводорода в присутствии 5DMSO·KOH приводит к образованию стабильного предреакционного комплекса 5DMSO·H<sub>2</sub>O·K<sup>+</sup>[SH]<sup>–</sup>·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (**5**). Энергетический барьер при образовании 5DMSO·KOH·CH<sub>2</sub>=CHSH (**6**) из **5** составляет 27,7 ккал/моль. Образование винилсульфид-иона в составе 5DMSO·KOH·K<sup>+</sup>[CH<sub>2</sub>=CH–S]<sup>–</sup> выгоднее на 33,0 ккал/моль, чем образование молекулы винилсульфида в составе **6**. В обеих реакциях наблюдается отщепление протона от связанного с винильной группой заместителя, сопровождающееся значительным понижением энергии. Нуклеофилы – вода и сероводород в отличие от метанола и метантиола образуют активные ионные интермедиаты способные к дальнейшим взаимодействиям с ацетиленом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 012-03-00912.

1. Б. А. Трофимов. Современные проблемы органической химии, 2004, вып. 14, С. 131.

## Магнитные эффекты в бактериальных клетках *E.coli*

Летута У.Г.<sup>1,2</sup>, Авдеева Е.И.<sup>1</sup>, Бердинский В.Л.<sup>1,2</sup>

1. ОГУ, Оренбург

2. ИКВС УрО РАН, Оренбург

Цель данной работы – поиск биологических проявлений магнитных эффектов в живых организмах на примере бактериальных клеток *E.coli*. Обнаружено, что в постоянных внешних магнитных полях 0-15 мТл количество колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий, обогащенных магнитным изотопом магния <sup>25</sup>Mg, оказывается выше по сравнению с клетками, обогащенными немагнитными изотопами магния <sup>24,26</sup>Mg и природным магнием Mg. В диапазоне 76-93 мТл колониеобразующая способность бактерий, обогащенных магнитным изотопом, достигает максимального значения. Экспериментальные данные внутриклеточного элементного состава показали, что содержание важнейших макро- и микроэлементов зависит от типа изотопа магния – магнитный/немагнитный, – и величины внешнего постоянного магнитного поля. Доказано совместное влияние слабых магнитных полей и ядерного спина магнитного изотопа <sup>25</sup>Mg на жизнедеятельность бактериальных клеток *E.coli*. Теоретические расчёты подтверждают экспериментальные данные.

### Химический «anti-Zeno» эффект – новый механизм спинового катализа в радикальных триадах ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2, \dot{R}_3$ )

Летута А.С., Бердинский В.Л.

ОГУ, Оренбург

Химический эффект Зенона (Zeno effect) – замедление спиновой эволюции радикальных пар (РП), обусловленное их спин - селективной рекомбинацией. Химический «anti-Zeno» эффект – ускорение спиновой конверсии РП в результате рекомбинации – невозможен в РП, но возможен в радикальных триадах (РТ) ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2, \dot{R}_3$ ).

Показано, что в РТ спин - селективная рекомбинация  $\dot{R}_2 + \dot{R}_3$  ускоряет спиновую эволюцию в РП ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2$ ) и таким образом катализирует реакцию  $\dot{R}_1 + \dot{R}_2$ . Более того, рекомбинация  $\dot{R}_2 + \dot{R}_3$  способна индуцировать спиновую конверсию РП ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2$ ) даже в отсутствие магнитных зеемановских, сверхтонких и обменных взаимодействий. Скорость спиновой эволюции РП ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2$ ) определяется константой скорости  $w_{23}$  рекомбинации  $\dot{R}_2 + \dot{R}_3$ . Следовательно, химический «anti-Zeno» эффект может быть механизмом спинового катализа в РТ ( $\dot{R}_1, \dot{R}_2, \dot{R}_3$ ) и механизмом, ответственным за сопряжение радикальных реакций  $\dot{R}_2 + \dot{R}_3$  и  $\dot{R}_1 + \dot{R}_2$ .

## Фотохимические и люминесцентные свойства замещенных 3-стирилбензо[f]хинолинов

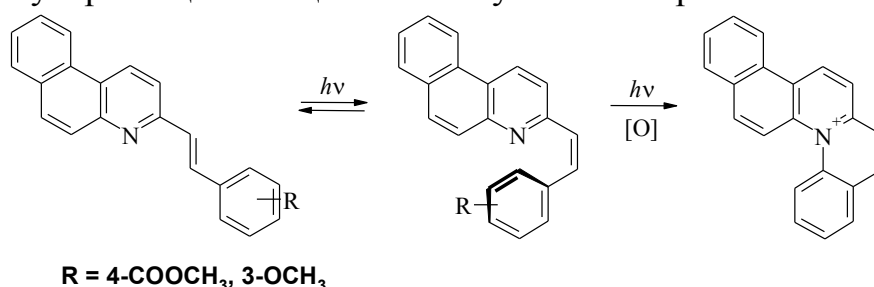
Ли В.М., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И., Карнов О.Н.  
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

С целью поиска фотоактивных диарилэтиленов, являющихся одновременно и хорошими флуорофорами ( $\phi_{\text{fl}} > 0.1$ ) в настоящей работе исследован ряд производных 3SBQ, содержащих следующие заместители в фенильной группе: 4-ОСН<sub>3</sub> (**1**), 4-СООСН<sub>3</sub> (**2**) и 3-ОСН<sub>3</sub> (**3**).

Исследование люминесцентных свойств данных веществ показало, что соединения **2** и **3** флуоресценцируют с высокими квантовыми выходами  $\phi_{\text{fl}} = 0.74$  и  $0.67$  соответственно, для соединения **1** было получено низкое значение  $\phi_{\text{fl}} = 0.043$ . Значительное уменьшение  $\phi_{\text{fl}}$  для 4-метокси-производного **1** можно объяснить тем, что его возбужденное состояние приобретает (по крайней мере, частично) характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда, чему способствует сильный мезомерный эффект атома кислорода и прямое сопряжение его с гетероатомом азота.

При облучении светом с  $\lambda = 365$  нм этанольного раствора соединения **1** наблюдалось протекание только обратимой реакции фотоизомеризации, при этом была получена фотостационарная смесь, содержащая 74% *цис*-изомера и 26% исходного *транс*-изомера **1**.

В случае соединений **2** и **3** при длительном облучении наблюдалось протекание еще одной фотохимической реакции, отличительной особенностью которой является уменьшение поглощения в области 350-380 нм, рост поглощения в коротковолновой области спектра (300 нм), а также появление и рост новой полосы поглощения в области 400 нм. Исходя из отсутствия этой реакции для кватернизованных производных **2** и **3**, в которых место циклизации заблокировано, можно предположить, что соединения **2** и **3** помимо фотоизомеризации также вступают в реакцию внутримолекулярной циклизации по атому азота с образованием С-Н связи.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-00636 и 14-03-31326 мол\_а).



## **Исследование спектральных свойств сольватохромных красителей в комплексах с циклодекстринами и в гелях**

*Лобова Н.А., Кошкин А.В., Пилипенко М.С., Иванов Д.А., Петров Н.Х.*

Центр фотохимии РАН, Москва

Чувствительность органических флуорофоров зависит от окружающей их среды, поэтому они вызывают интерес в качестве молекулярных датчиков как для определения параметров микроокружения, так и для исследования динамики микрогетерогенных систем.

Взаимодействие красителя с гидрофобной полостью и порталами водорастворимого кавитанда приводит к образованию комплекса включения (или экстернального комплекса) и увеличению интенсивности излучательного перехода. Использование в качестве кавитандов циклодекстринов и их производных позволяет варьировать растворимость в воде и глубину полости кавитанда.

Измерены спектры поглощения и флуоресценции красителей оксазинового и стирилового ряда и их комплексов с кавитандами состава 1:1 и 1:2. Показана возможность введения флуоресцентных красителей в состав гелей, изучено поведение красителя при высыхании геля в отсутствие и в присутствии кавитандов.

## Водопоглощающие свойства сополимера диаллидиметиламмоний хлорида и акриламида

Лукиша Р.С., Иванова Е.А., Рашидова С.Т., Борисов И.М.  
БГПУ имени М. Акмуллы, Уфа

Способность гидрогелей поглощать воду зависит от их надмолекулярной структуры. Формирование нанопор гидрогеля – это многофакторный процесс, зависящий от природы используемых мономеров, соотношения их концентраций, температурного режима, скорости инициирования, полярности растворителя, наличия заряженных групп в макромолекулах. Все эти факторы были учтены при синтезе гидрогеля в результате радикальной сополимеризации диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ)  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$  и акриламида (АА)  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ .

Радикальная сополимеризация ДАДМАХ и АА позволяет получать нерастворимый в воде гидрогель с разной способностью поглощать воду в зависимости от мольного соотношения сомономеров, скорости инициирования и размера образующихся макромолекул. При мольном соотношении  $[\text{ДАДМАХ}]:[\text{АА}] = 3$  или  $5$  получены гидрогели с набухаемостью 1200 и 1070 г  $\text{H}_2\text{O}/1$  г геля, соответственно. Для получения гидрогеля с заданной наноструктурой необходимо в ходе синтеза поддерживать высокую скорость инициирования  $v_i = 6,6 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) за счет распада персульфата аммония. Очевидно, что для формирования требуемых наноструктур гидрогеля процесс радикальной сополимеризации необходимо проводить в условиях коротких цепей, подбирая соответствующую скорость инициирования.

Радикальная полимеризация индивидуального ДАДМАХ и АА в использованных условиях эксперимента приводит к образованию водорастворимого полимера, состоящего, скорее всего из линейных макромолекул. В результате сополимеризации ДАДМАХ и АА, вероятнее всего, образуются объемные сетчатые структуры, обеспечивающие набухаемость гидрогеля.

Важным фактором, от которого зависит набухаемость гидрогеля, является также размер макромолекул. Так, сополимер с набухаемостью 1200 г  $\text{H}_2\text{O}/1$  г геля содержит 92% макромолекул с размером 107 микрон. Гидрогель с набухаемостью 1070 г  $\text{H}_2\text{O}/1$  г геля содержит 92% макромолекул с размером 199 микрон.

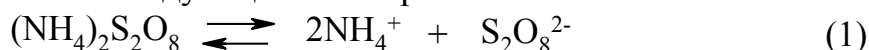
*Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ в области научных исследований.*

## Кинетика распада персульфата аммония

Лукиша Р.С., Иркабаева Э.А., Рашидова С.Т., Борисов И.М.  
БГПУ имени М. Акмуллы, Уфа, Россия

Персульфат аммония (ПСА) широко используется в качестве инициатора радикально-цепных процессов в водной фазе. Однако в литературе не описано влияние состава реакционной среды на константу скорости распада ПСА.

В данной работе показано, что в водной среде мономолекулярно распадается не исходная молекула инициатора, а образующийся персульфат-анион. Предлагается следующая схема разложения ПСА:



Электролитическая диссоциация ПСА протекает быстро и поэтому лимитирующей стадией выступает гомолитический распад персульфат-ионов, причем  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = [\text{ПСА}]_0$ .

Данная схема объясняет расходование ПСА по закону реакции первого порядка согласно уравнения  $\ln[\text{ПСА}]_t = \ln[\text{ПСА}]_0 - k_{\text{экс}} \cdot t$ . Из трансформации кинетических кривых расходования ПСА в координатах данного уравнения определены значения экспериментально определяемой константы скорости распада персульфата аммония  $k_{\text{экс}}$ .

Показано, что значение экспериментально определенной константы скорости разложения персульфата аммония зависит от ионной силы раствора. Скорость разложения  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  зависит от их активности  $v = k_2 \cdot a = k_2 \cdot \gamma \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k_2 \cdot \gamma \cdot [\text{ПСА}] = k_{\text{экс}} [\text{ПСА}]$ . При  $[\text{ПСА}]_0 \leq 0,08$  моль/л коэффициент активности персульфат-ионов  $\gamma$  согласно уравнения Дебая-Гюккеля зависит от ионной силы раствора и поэтому  $\lg \gamma = -\text{const} \cdot \sqrt{I}$ . Отсюда следует, что  $\lg k_{\text{экс}} = \lg k_2 - \text{const} \cdot \sqrt{I}$ .

С учетом этой зависимости определена величина константы скорости распада персульфат-иона в интервале температур 80-95 °С:

$$\lg k_2 = (14,3 \pm 2,1) - (48,7 \pm 6,3) / 2,3 RT$$

коэффициент корреляции 0,98.

*Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ в области научных исследований.*

## Определение констант ионизации амфолитов методом безбуферной спектрофотометрии

Лысова С.С., Старикова Т.А., Зевацкий Ю.Э.  
СПГУТД, г. Санкт-Петербург

В настоящее время наблюдается значительный интерес к определению значений констант ионизации различных органических соединений, в том числе и амфолитов, таких как аминокислоты, пептиды и белки. Во многом этот интерес объясняется важностью знания величины  $pK_a$  биологически активных веществ, при оценке их фармакологических свойств.

Ранее, нами показана перспективность подхода к определению значений констант ионизации слабых электролитов в водных и водно-органических средах, не требующего определения кислотности среды в комплексе с численными экстраполяционными методами интерпретации данных спектрофотометрических измерений [1]. В настоящее время удалось применить метод к цвиттер-ионным амфолитам, способных существовать в сильнокислой области преимущественно в виде катиона, а в сильнощелочной в виде аниона. С помощью спектрофотометрических измерений с небольшим (меньше  $10^{-3}$  М) добавлением сильного электролита HCl или NaOH обнаружено, что значения концентрационных констант  $K^C$  амфолита при концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  М имеют выраженную концентрационную зависимость. Переход от концентрационных к термодинамическим константам  $K^T$  протолитических равновесий осуществляется разложением в ряд Тейлора:

$$K_i^C = K^T + K' C_i + \frac{K''}{2} C_i^2$$

где  $K'$  и  $K''$  – коэффициенты, которые находили путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных значений  $K_i^C$  от соответствующих им экспериментальных значений  $K_i^{ex}$ , которые определяли по закону разбавления Оствальда и условию электронейтральности раствора.

$$K_{i (к-та)}^{ex} = \frac{(C_{HCl} - C_i \alpha_i)(1 - \alpha_i)}{\alpha_i}; \quad K_{i (осн-е)}^{ex} = \frac{K_s \alpha_i}{(1 - \alpha_i)(C_{NaOH} - C_i \alpha_i)}$$

$\alpha_i$  и  $C_i$  – значения степени диссоциации и концентрации  $i$ -го раствора амфолита, соответственно;  $C_{HCl}$  и  $C_{NaOH}$  – концентрации фоновых электролитов;  $K_s$  – константа автопротолиза растворителя.

Полученные значения термодинамических констант исследуемых амфолитов находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными.

[1] Лысова С.С., Зевацкий Ю.Э., Мызников Л.В., У.Н. Дмитриева. // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург (пос. Репино), 17-21 июня 2013 г. – С. 176.

## Нитрование имидазола и его производных

*Ляпунова М.В., Белых С.И., Мальков В.С.*  
ЛКИ ТГУ, Томск

Внимание ученых привлекли синтезы соединений, которые находят широкое применение в медицине и ветеринарии. Одним из таких соединений является имидазол. Соединения, получаемые на его основе, обладают огромной ценностью и применяются в различных областях. Разнообразное применение имидазолы находят в фармацевтике. Антибиотические свойства многих из них обусловлены наличием нитрогруппы. Препараты, синтезируемые на основе нитропроизводных имидазола, применяются для профилактики и лечения грибковых и инфекционных заболеваний человека и животных. Следует отметить, что на основе данных веществ могут быть созданы препараты, обладающие радиосенсибилизирующим действием [1]. Ведь, как известно, вопрос высокой смертности от сосудистых и раковых заболеваний в настоящее время стоит довольно остро.

Также имидазолы, имеющие две и более нитрогрупп в своей структуре, привлекли внимание как высокоэнергетические материалы. Полинитроимидазолы имеют хорошую термическую стабильность, нечувствительны к случайным соударениям и по многим параметрам превосходят используемые в настоящее время взрывчатые вещества [2]. Таким образом, нитроимидазолы применяются в медицине при лечении, профилактики и диагностике заболеваний, в народном хозяйстве и в оборонной промышленности.

Существующие методы синтеза нитроимидазолов протекают при достаточно жестких условиях, с использованием избытка реагентов, кислот высокой концентрации. В настоящей работе рассмотрено влияние различных условий синтеза нитропроизводных, влияние заместителей на протекание реакции нитрования, проведено сравнение нитрования имидазола и его производных. Также подобраны нитрующие агенты, условия реакции, позволяющие получать продукты высокого качества для применения их в фармацевтической промышленности.

### Список литературы

1. Alka Mital Synthetic Nitroimidazoles: Biologacil Activities and Mutagenicity // Scientia Pharmaceutica. 2009. - № 77. – p. – 497-520.
2. Xinfang Su Quantum chemical study on nitroimidazole, polynitroimidazole and their methyl derivatives // Journal of Hazardous Materials. - 2009. – V. 161. - P. - 551 – 558.

## Модификация углеродных сорбентов путем ступенчатого мягкого окисления

*Гатауллина А.Р.<sup>1</sup>, Крейкер А.А.<sup>1,2</sup>, Магаев О.В.<sup>1,2</sup>*

1. ТГУ, г. Томск 2. ООО «Глиоксаль-Т», г. Томск

В настоящее время в медицине активно развивается направление очистки биологических жидкостей от патогенных субстратов, в основном белковой природы, с применением активированных углей. Существуют различные подходы к модификации поверхности углеродного сорбента, однако большинство из них трудоемки и конечная модификация сорбента обладает определенной избирательностью к узкому кругу веществ. В настоящей работе исследования связаны с активацией поверхности сорбента в условиях мягкого окисления, способствующего увеличению сорбционных характеристик и гидрофилизации поверхности. Объект исследования – углеродный сорбент «Сибунит» с высокой химической стабильностью, удельной поверхностью и сорбционной емкостью. Цель исследования – увеличение сорбционных характеристик сорбента в условиях мягкого ступенчатого окисления. В работе проведена серия термоактиваций поверхности сорбента по времени в трубчатой печи (Nabertherm RT 50-250/11 (B180)) в потоке смеси газов  $N_2/O_2$  (4,8 л/мин), режим термообработки не превышал  $550^{\circ}C$ . В ходе работы определена сорбционная емкость, удельная поверхность и средний диаметр пор сорбента после термоактивации. Сорбционные характеристики определены методом низкотемпературной адсорбции азота (TriStar II 3020). Величина сорбционной емкости определялась по разности оптической плотности раствора метиленового синего до и после адсорбции (фотоколориметр КФК-3-01) при  $\lambda=400$  нм и толщине поглощающего слоя 10 мм (ГОСТ 4453-74). Получено 8 образцов сорбента с различной сорбционной емкостью 0,0756–0,1221 г/г, тогда как для сорбента «Сибунит» и распространенного сорбента ВНИИТУ-2 эти значения - 0,0706 и 0,03 г/г, соответственно. Наибольшая величина сорбционной емкости наблюдалась у образца после термоактивации при  $450^{\circ}C$  в течение 4 часов, с увеличением сорбционной емкости до 60 % (0,1221 г/г) от исходного значения (0,07 г/г), величина удельной поверхности при этом возросла на 30% (300-320 м<sup>2</sup>/г). В работе определены оптимальные условия термоактивации сорбента «Сибунит», позволяющие значительно увеличить сорбционную емкость и удельную поверхность углеродного сорбента по сравнению с известными углеродными аналогами, применяемыми в медицине.

*Работа выполнена с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.*

## **Изучение возможности радиационной стерилизации наносомальной формы доксорубина на основе полилактида RESOMER 502H**

*Максименко О.О.<sup>1</sup>, Шипуло Е.В.<sup>1</sup>, Малиновская Ю.А.<sup>1</sup>, Лазарева Е.П.<sup>1</sup>,  
Будько А.П.<sup>1</sup>, Молин А.А.<sup>2</sup>, Горшкова М.Ю.<sup>3</sup>, Пучков И.А.<sup>4</sup>, Балабаньян В.Ю.<sup>4</sup>,  
Гельперина С.Э.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ООО «НПК «Наносистема», Москва

<sup>2</sup> ООО «Центр «Атоммед», Москва

<sup>3</sup> НИИПМ, Москва

<sup>4</sup> ООО Технология лекарств, Москва

Ранее нами было показано, что лекарственная форма доксорубина (соединения, являющегося субстратом Pgp и потому не способного преодолевать ГЭБ) на основе полилактидных субмикронных частиц (PLGA-НЧ) обеспечивает доставку в мозг доксорубина в терапевтически значимых количествах.

Целью данного исследования было изучение стабильности предложенной формы доксорубина на основе полилактида под воздействием ионизирующего излучения в дозах 10, 15 и 25 кГр, полученного с использованием двух типов установок – электронно-лучевой установки и гамма-установки.

PLGA-НЧ с доксорубином получали методом гомогенизации с последующим выпариванием органического растворителя. Готовые лиофилизированные НЧ облучали и исследовали влияние облучения на стабильность доксорубина (ВЭЖХ) и полилактида (ММР PLGA – ГПХ), на ресуспендируемость лиофилизата НЧ, на размеры и зета-потенциалы поверхности НЧ и на кинетику высвобождения доксорубина из НЧ в водные среды.

Установлено, что субстанция доксорубина в виде сухого порошка достаточно устойчива при облучении в экспериментальных условиях. В то же время в составе НЧ доксорубин подвергается частичному радиолизу, степень которого зависит от вида (гамма- или электронный луч) и дозы излучения. Именно стабильность доксорубина является основным лимитирующим фактором при выборе условий для проведения радиационной стерилизации PLGA с доксорубином.

Показано, что предельно допустимыми, по-видимому, являются следующие условия проведения радиационной стерилизации лиофильно высушенных образцов лекарственной формы доксорубина на основе PLGA: источник излучения – электронно-лучевая установка, доза облучения – не более 15 кГр.

## **Влияние природы носителя на состояние нанесённого хрома и активность в реакции дегидрирования парафиновых углеводородов**

*Бугрова Т.А., Литвякова Н.Н., Магаев О.В., Крейкер А.А., Мамонтов Г.В.*  
ТГУ, г. Томск

Каталитические свойства нанесённых катализаторов определяются состоянием активного компонента, которое в свою очередь зависит от способа получения катализатора и свойств носителя. Изменение природы носителя или введение модифицирующих добавок позволяет изменять состояние поверхности носителя и, соответственно, управлять состоянием нанесённого активного компонента и его активностью. Для хромсодержащих катализаторов дегидрирования углеводородов наибольшее распространение в качестве носителя нашёл  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в силу невысокой стоимости. Силикагель обладает более развитой пористостью, однако активность хромсодержащих катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> ниже. Наиболее активны хромсодержащие катализаторы на основе оксида циркония, однако их использование ограничено в силу высокой стоимости, низкой удельной поверхности и низкой термической стабильности.

Цель настоящей работы было исследовать состояние хрома и его активность в реакции дегидрирования парафиновых углеводородов в нанесённых катализаторах на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, силикагеля и ZrO<sub>2</sub>, а также силикагеля, модифицированного оксидами алюминия и циркония. Показано, что наибольшей удельной каталитической активностью обладают Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторы, в которых значительная часть хрома находится в состоянии Cr (VI), при восстановлении которого формируются дисперсные частицы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, высокоактивные в реакции дегидрирования. Активность Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов ниже по сравнению с катализаторами на основе оксида циркония, но выше по сравнению с катализаторами на основе силикагеля. При модифицировании силикагеля оксидами алюминия и циркония наблюдается значительное увеличение активности хромсодержащих катализаторов по сравнению с исходным Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатором, что связано с увеличением доли хрома (VI), стабилизированного в высокодисперсном состоянии.

Таким образом, показано, что комбинирование свойств нескольких оксидных носителей в сложных носителях позволяет управлять состоянием и активностью нанесённого хрома, что является основой получения высокоактивных хромсодержащих катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.577.21.0017).



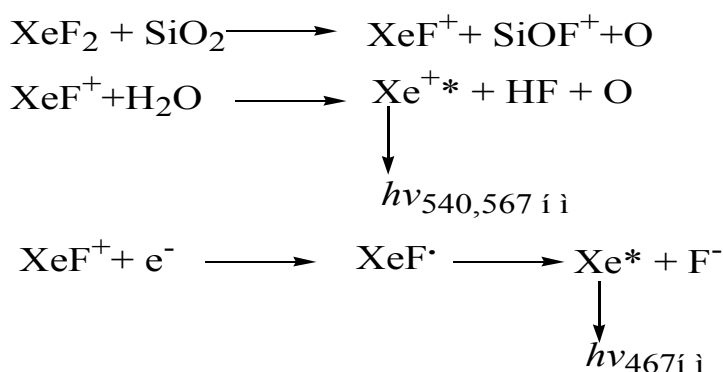
## Образование электронно-возбужденных интермедиатов ксенона и кислорода при твердофазном разложении дифторида ксенона на поверхности силикагеля.

Мамыкин А.В., Остахов С.С., Масыгутова Г.А.  
ИОХ УНЦ РАН, Уфа.

Эффективным инструментом в исследовании электронно-возбужденных интермедиатов, генерируемых в окислительно-восстановительных реакциях дифторида ксенона, представляется хемилюминесцентный метод. С целью установления эмиттеров свечения, нами исследована продолжительная хемилюминесценция (ХЛ), сопровождающая твердофазное взаимодействие кристаллических дифторида ксенона и силикагеля  $\text{SiO}_2$ .

В спектре данной ХЛ в видимой области, полученного с помощью граничных светофильтров, обнаружены максимумы излучения при 415, 465, 540 и 580 нм. Сопоставление экспериментальных и литературных данных по излучательным переходам  $\text{Xe}^*$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 462 - 467$  нм) и  $\text{Xe}^{+*}$  ( $\lambda_{\text{макс.}} = 418, 542, 567$  нм) позволило отнести наблюдаемые полосы ХЛ при  $\lambda_{\text{макс.}} = 465$  нм и  $\lambda_{\text{макс.}} = 415, 540$  и 580 нм к  $\text{Xe}^*$  и  $\text{Xe}^{+*}$ , соответственно. В инфракрасной области было зарегистрировано образование синглетного кислорода ( $\lambda_{\text{макс.}} = 1270$  нм).

Образование с высоким квантовым выходом электронно-возбужденных  $\text{Xe}^*$  и  $\text{Xe}^{+*}$  в системе «кристаллический  $\text{XeF}_2$  – силикагель  $\text{SiO}_2$ » может быть обусловлено как физическим механизмом каталитического разложения дифторида ксенона, адсорбированного на поверхности оксида кремния, так и их химическим взаимодействием, в результате следующих реакций:



По спектрам поглощения газообразных продуктов разложения дифторида ксенона на силипоре зарегистрировано присутствие озона с максимумом поглощения при 257 нм, который может образоваться при взаимодействии атомарного кислорода с молекулярным:  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ .

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (1-ОХ).

## **Влияние пропана на физико-химические свойства оксида алюминия.**

*Маркова Е.Б.<sup>1,2</sup>, Красильникова О.К.<sup>1</sup>, Серов Ю.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, Москва.

<sup>2</sup>РУДН, Москва.

Оксид алюминия является одним из основных компонентов современных катализаторов конверсии пропана. Он не является каталитически активным, а лишь несет функцию носителя.

Нами был синтезирован нановолокнистый оксид алюминия, обладающий развитой удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г, путем окисления пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде. Диаметр волокон, по данным ПЭМ составляют 6 нм. Параметры пористой структуры определены из изотермы адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренной на объемной высоковакуумной установке ASAP-2020 MP Micromeritics USA.

Полученные образцы были исследованы на каталитическую активность в реакции крекинга пропана в проточной каталитической установке при атмосферном давлении.

Нановолокнистый оксид алюминия в каталитической области температур 750 – 850 К показал высокую активность и селективность в отношении образования этилена, причем селективность по этилену достигает своего максимума 63% при температуре 830 К. Обработка каталитических данных в координатах уравнения Аррениуса позволила рассчитать энергии активации конверсии пропана, которая составила 73.94 кДж/моль, что значительно меньше, чем при термическом разложении (143.43 кДж/моль).

Но при нахождении в атмосфере пропана увеличивается каталитическая активность нановолокнистого оксида алюминия.

Поэтому нами был проведен эксперимент по адсорбции пропана на образцах обработанных и не обработанных в токе пропана. Результаты показали, что в образцах, находившихся в атмосфере пропана, количество адсорбированного пропана превышает количество пропана адсорбированного на аэрогеле не подвергавшегося обработке.

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что обработка пропаном изменяет структуру катализатора. А именно полностью аморфная структура переходит в нанокристаллическую  $\delta$ -форму оксида алюминия.

Благодарность.

Авторы выражают благодарность профессору-консультанту, В.Д.Ягодовскому за ценные указания и помощь в проделанной работе.

**Твердофазный механохимический синтез комплексов циркония, ванадия и хрома с О,О-лигандами и исследование их каталитических свойств в реакциях полимеризации и сополимеризации этилена.**

*Махаев В.Д.<sup>1</sup>, Петрова Л.А.<sup>1</sup>, Бравая Н.М.<sup>1</sup>, Мухина Е.В.<sup>1</sup>,  
Панин А.Н.<sup>1</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>2</sup>, Тускаев В.А.<sup>2</sup>*

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

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

В настоящее время в связи с развитием «зеленой химии» (green chemistry) большой интерес вызывают процессы взаимодействия твердых исходных компонентов в отсутствие растворителя (solventless reactions). Для ускорения таких процессов во многих случаях используется метод механической активации. Механическое воздействие приводит к смешению реагентов на молекулярном или кластерном уровне и их последующему взаимодействию.

С целью изучения возможностей создания твердофазных механохимических методов синтеза комплексов металлов 4 - 6 групп с лигандами О,О-типа, потенциальных катализаторов реакций полимеризации олефинов, проведено систематическое исследование влияния условий механического воздействия и последующей термической обработки на физико-химические свойства систем «соль О,О-лиганда –  $MCl_3$ » ( $M = V, Cr$ ; соли О,О-лигандов - динатриевая соль 2,2'-дигидрокси-3,3',5,5'-дифенила ( $diphenNa_2$ ), натриевая соль пивалеовой ( $NaPiv$ ) или 2-этилгексановой кислоты ( $NaEH$ )) и систем «магниева соль 2,4-ди-трет-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)-фенола ( $hfphen(MgCl)_2 - ZrCl_4 (VCl_3)$ ».

Найдено, что механическое воздействие на указанные системы с последующим прогревом приводит к образованию комплексов указанных металлов с соответствующими лигандами. Выявлены некоторые общие закономерности протекания твердофазных реакций в изученных системах.

Проведено исследование каталитических свойств полученных композиций и выделенных из них продуктов в полимеризации этилена с использованием в качестве активаторов полиметилалюмоксана (МАО) и «сухого» МАО), диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ), смеси ДЭАХ/ЕТСА (этиловый эфир трихлоруксусной кислоты), триизобутилалюминия (ТИБА). Выявлены наиболее активные системы, а также системы, позволяющие получать ПЭ высокой степени кристалличности, обнаружена возможность проведения сополимеризации этилена с гексеном-1 с образованием аморфного сополимера, а также полимеризации этилена с использованием ТИБА на полученных соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00974.

**Сравнительный анализ самоорганизующихся систем на основе  
полиметакрилатов и хиральных дипептидов с объемными  
заместителями в твердом состоянии и в растворе**

*Мещанкина М.Ю.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>1</sup>, Щербина М.А.<sup>1</sup>, Перчек В.<sup>2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>3</sup>*

1. ИСПИ РАН, г. Москва

2. University of Pennsylvania, Philadelphia, USA

3. НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

Работа содержит сравнительный анализ формы и структуры супрамолекулярных агрегатов, формирующихся в результате самосборки соединений на основе галловой кислоты в растворе и в твердом состоянии. Методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах, дифференциальной сканирующей калориметрии, молекулярного моделирования, исследовано фазовое поведение дипептидов с регулярной дендритной структурой, а также полиметакрилатов с различными степенями полимеризации и с объемными боковыми заместителями на основе производных галловой кислоты.

С целью построения модели образования надмолекулярной структуры разветвленных хиральных дендронов на основе дипептидов изучены следующие соединения: (4-3,4-3,5-4)12G2-CH<sub>2</sub>-Woc-L-Tyr-L-Ala-OMe и (4-3,4-3,5-4)12G2-CH<sub>2</sub>-Woc-D-Tyr-D-Ala-OMe. Обнаружено, что в твердом состоянии исследованные соединения самоупорядочиваются в пористые эллиптические и круглые колонны, которые в свою очередь образуют прямоугельно центрированную колончатую и гексагональные периодические решетки. Растворение энантиочистых хиральных изомеров в органических растворителях приводит к образованию сходных агрегатов, в то время, как в рацемических смесях дипептидов различной хиральности наблюдаются только димеры, каждый из которых состоит из одного право- и одного левовращающего дендрона.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-03-00671-а*

## Моделирование механических свойств цис–изопренового каучука и композиций на его основе

*Акименко С.С., Митряева Н.С., Мышлявцев А.В.*  
ОмГТУ, г.Омск.

При разработке новых полимерных композиционных материалов важное значение имеют их механические свойства. Наиболее информативным является модуль упругости, характеризующий способность твёрдого тела упруго деформироваться при приложении к нему силы.

Известно, что свойства полимеров трудно предсказать вследствие их высокой молекулярной массы. Поэтому для их прогнозирования необходимы такие методы и оборудование, которые позволяют с наибольшей точностью предсказать изменение структуры полимера.

Для выполнения работы выбран цис–изопреновый каучук, обладающий регулярным строением. Известно, что модуль упругости резин при комнатной температуре находится в пределах  $(10... 100) \cdot 10^5$  Па, в частности модуль Юнга цис–изопренового каучука может изменяться от 1 до 5 МПа.

С использованием программного обеспечения Materials Studio 7.0 была построена макромолекула каучука с молекулярной массой 2102 а.е.м.

Далее с использованием Amorphous Cell была создана элементарная ячейка, с периодическими граничными условиями, содержащая 15 макромолекул.

Итоговая плотность ячейки составила  $0,929 \text{ г/см}^3$ , что соответствует экспериментальным данным.

Произведено вычисление модуля Юнга отдельно для каждой оси. Незначительный разброс модуля по осям подтверждает, что получена равновесная структура.

Также разработан алгоритм вулканизации серой без ускорителей. Для написания программы использовался язык Perl. У полученной структуры наблюдается увеличение модуля Юнга.

Значения модуля упругости, полученные в результате параллельных испытаний, проведённых на приборе динамического механического анализа DMA 242 D, оказываются несколько выше, чем значения полученные при помощи модели. Что еще раз объясняется весьма сложной структурой и строением полимеров.

В работе построена модель цис–изопренового каучука, разработан алгоритм вулканизации, построена модель вулканизованной структуры.

В дальнейшем планируется разработка алгоритма вулканизации серой с ускорителями и добавление в модель наполнителей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 16.2413.2014/К

## **Предельные условия распространения газовой детонации по каналам постоянного сечения, в свободном пространстве и переходе детонации из трубы в объём**

*Михалкин В.Н.<sup>1,2</sup>, Хомик С.В.<sup>1</sup>*

1. ИХФ РАН, Москва
2. АГПС МЧС РФ, Москва

Важными параметрами, характеризующими детонационную способность горючих смесей, являются поперечный характерный размер канала предельного для распространения детонации газов, критический диаметр распространения детонации в цилиндрическом газовом заряде без оболочки, критическая высота слоя свободного заряда над поверхностью и критический диаметр выхода детонации из трубы в объём.

Для смесей многокомпонентных горючих с воздухом в литературе практически отсутствуют экспериментальных данных по предельным условиям распространения детонации.

В работе на примере расчета предельных условий распространения детонации в однокомпонентных газовых смесях горючего с окислителем показано, что предельные параметры распространения детонации в этих горючих газовых смесях можно рассчитывать по формуле аналогичной формуле Ле Шателье для концентрационных пределов.

Отличие расчетных величин от имеющихся экспериментальных данных составило не более 10%.

В результате расчетов для ряда двойных горючих смесей с воздухом приведены оценки предельных параметров распространения детонации, требующие дальнейшего экспериментального подтверждения.

## Корреляция между электропроводностью и содержанием кислотных остатков в порошках полианилина

Мокрушин А.Д.<sup>1</sup>, Егоров Е.В.<sup>1</sup>, Богатыренко В.Р.<sup>2</sup>

1. ИПТМ РАН, Черноголовка
2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Полианилин (ПАНИ) представляет собой поли-*p*-фениленаминимин, основная полимерная цепь которого состоит из чередующихся бензольных колец и групп NH. ПАНИ относится к классу электропроводящих полимеров - органических полупроводников. Процессы окисления-восстановления, а также протонирование-депротонирование позволяют получать структурно-эквивалентные редокс-формы ПАНИ, существенно отличающиеся по их физико-химическим свойствам, в частности, электропроводности ( $\sigma$ ). В данной работе проводилось сопоставление величин ( $\sigma$ ) и концентрации атомов хлора, выступающих в качестве анионов соляной кислоты с использованием метода резерфордского обратного рассеяния (РОР).

Порошок исходного ПАНИ получен в процессе окислительной полимеризации анилина. Дополнительная обработка исходного порошка в водных растворах соляной кислоты различной концентрации приводила к изменению электропроводности. Ее величина оценивалась 4-х контактным методом, либо по результатам измерений ВАХ спрессованных таблеток ПАНИ. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов  $He^+$  были получены на ускорителе ЭСУ-2 и обрабатывались по специальной программе для оценки относительного содержания атомов C, N, O, Cl.

В таблице приводятся полученные значения удельной электропроводности и относительные доли перечисленных выше атомов, а также отношения Cl/N и N/C для ряда образцов ПАНИ, подвергнутых 12-ти часовой обработке в водных растворах HCl различной молярности M.

Образец	$\sigma$ , S/cm	C	N	O	Cl	Cl/N	N/C
Исходн.	10(-9)	0.87	0.11	0.02	0.002	0.024	0.126
0.01 M	10(-3)	0.83	0.14	0.02	0.007	0.050	0.168
0.1 M	0.09	0.86	0.11	0.02	0.007	0.064	0.128
1 M	0.14	0.85	0.12	0.02	0.007	0.082	0.141

На первый взгляд из результатов таблицы не просматривается количественная связь между значениями  $\sigma$  и отношений Cl/N. Но если предположить, что величина Cl/N для исходного образца является «фоновой» для всех изученных образцов и рассматривать величины Cl/N за вычетом этого фона, то искомая связь становится более ощутимой. Для окончательных выводов необходимы дополнительные исследования.

## Позитронная микродефектоскопия процесса спекания керамики из нитрида бора

*Бардышев И.И., Гольданский А.В., Котенев А.В., Мокрушин А.Д.,  
Цивадзе А.Ю.  
ИФХЭ РАН*

Нитрид бора BN- уникальное соединение по химической стабильности и механическим свойствам. Он применяется для получения огнеупорных материалов и термостойкого волокна, полупроводников, сухой смазки для подшипников и поглотителя нейтронов в ядерных реакторах. Изделия требуемой формы получают спеканием дисперсного порошка BN при 1800°C в атмосфере азота. При этом физико-химические свойства получаемого материала в значительной степени определяются наличием в нем микродефектов структуры. В связи с этим важно наблюдать за изменением дефектности в спекаемом материале в зависимости от температуры обработки. Такую возможность дает позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС), проявляющая чувствительность к присутствию в твердом теле вакансионных дефектов наноразмерного диапазона. Такие дефекты являются эффективными ловушками позитронов. Основные аннигиляционные характеристики позитронов – среднее время жизни (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционного излучения (УКАИ) – в дефектной области отличаются от таковых для бездефектного кристалла.

В данной работе измерялись кривые УКАИ в образцах дисперсного порошка турбостратного BN, выдержанного при различной температуре. Исходный порошок состоял из микрочастиц в виде плоских пластинок толщиной менее 10 нм (рис. 1).

Рис.1.

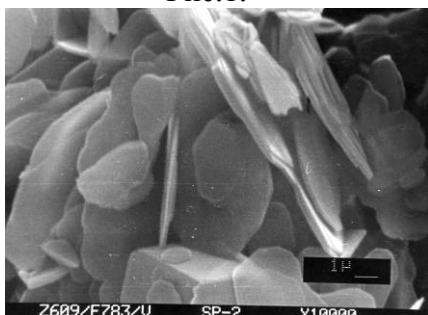


Таблица 1.

$T, ^\circ\text{C}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	FWHM, мрад	$I_N, \%$
900	201	$6.2 \pm 0.1$	$7.0 \pm 0.1$
1000	198	$4.7 \pm 0.1$	$11.7 \pm 0.1$
1100	98	$5.7 \pm 0.1$	$10.5 \pm 0.1$
1200	74	$6.6 \pm 0.1$	$6.6 \pm 0.1$
1300	29	$8.1 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$
1400	24	$8.5 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$

При такой толщине позитроны могут выходить на поверхность пластинок, где они аннигилируют с образованием узкой компоненты УКАИ. Интенсивность этой компоненты  $I_N$  связана с величиной удельной поверхности порошка  $S$  через коэффициент диффузии позитронов  $D$ . В таблице 1 приведены значения  $S$  и  $I_N$  при различных температурах обработки порошка. Эти данные позволили впервые определить величину коэффициента диффузии позитронов в нитриде бора  $D=6 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .



## Ингибиторные свойства графита в полипропилен-графитовых нанокompозитах

Масталыгина Е.Е.<sup>1,3</sup>, Монахова Т.В.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>2</sup>, Польщиков С.В.<sup>2</sup>,  
Попов А.А.<sup>1</sup>, Марголин А.Л.<sup>1</sup>

1. ИБХФ РАН, г. Москва
2. ИХФ РАН, г. Москва
3. ФГБОУ ВПО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», г. Москва

Модификация полиолефинов введением графита является перспективным методом создания полимерных материалов с повышенной теплостойкостью, электро- и теплопроводящих, с улучшенными трибологическими и адгезионными характеристиками. В данной работе новые нанокompозиты на основе высокодисперсного графита и изотактического полипропилена (ПП) были получены полимеризацией *in situ* в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы на основе *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, активированного MAO (образец ПП/ВДГ-1) и каталитической системы TiCl<sub>4</sub>-Et<sub>2</sub>AlCl (образец ПП/ВДГ-2). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полимеризация *in situ* позволила получить достаточно однородные материалы с равномерным распределением частиц графита по объему ПП. Полученные образцы имеют близкие теплофизические характеристики и близкие молекулярные массы, различаясь по ширине ММР.

Обнаружено, что кинетика окисления нанокompозитов ПП/ВДГ имеет особенности, характерные для ингибированного окисления ПП: выполняется параболический закон окисления и его кинетический параметр примерно одинаков во всех образцах. Наблюдается значительное увеличение периода индукции при 1.6-3.6% масс. ВДГ, что показывает, что ВДГ является весьма эффективным ингибитором окисления нанокompозитов ПП/ВДГ. Вместе с тем, при малом содержании ВДГ (0.8%) период индукции почти такой же, как в чистом ПП. Возможно, в этих условиях проявляется способность поверхности частиц углерода инициировать окисление ПП, что наблюдалось ранее при окислении нанокompозитов ПП и фуллерена.

Дополнительные данные о механизме действия графита были получены при измерении констант скорости обрыва цепей окисления по затуханию хемилюминесценции, возникающей в реакции гибели пероксильных радикалов ПП. Показано, что уже при малом содержании (0.8%) графита константы скорости гибели пероксильных радикалов примерно в 2-3 раза выше, чем в чистом ПП. Этот эффект наблюдается в порошках и пленках композитов, полученных на разных катализаторах полимеризации. Таким образом, полученные данные подтверждают ингибирующее действие графита и показывают, что механизм его защитного действия обусловлен тем, что графит уменьшает концентрацию пероксильных радикалов ПП при окислении.

Из данных о константах скорости реакции радикалов с графитом и на основе модели эстафетно-сегментальной диффузии радикалов ПП были оценены размеры частиц графита (4 нм), которые согласуются с оценкой по удельной поверхности частиц (5 нм).

Таким образом, экспериментально показано, что наночастицы графита вступают в реакцию с пероксильными радикалами ПП. Химическая реакция между графитом и радикалами возможна в дефектных местах на поверхности частиц. Оценки показывают, что концентрация и размеры частиц графита достаточны для перехвата ими радикалов ПП.

### **Придание пластичности хрупким гетерогенным полимерным системам путем двухосной ориентации в металлической матрице.**

*Монахова К.З., Кечекьян А.С., Озерин А.Н.*  
ИСПМ им. Ениколопова при РАН, Москва

Обнаружено, что при двухосной ориентации хрупких полимерных пленок путем сжатия их между дисками, изготовленными из пластичного металла, они, раздавливаясь совместно с дисками, в ряде случаев приобретают пластичность. Это относится как к наполненным до хрупкости полимерам, так и к полимерам хрупкость которых вызвана высокой степенью кристалличности.

Установлено, что при деформации описанным выше способом крупносферолитного полипропилена (размер сферолитов до 100 мкм), который разрушается при растяжении хрупко, он приобретает способность к вытягиванию до больших степеней (сотни процентов). Крупносферолитный полипропилен оказалось возможным «распрессовать» до стократного изменения по толщине.

Подобным образом, но в меньшей степени ведет себя кристаллический (закристаллизованный под действием дихлорэтана) ПЭТФ.

В качестве объектов исследования влияния «распрессовки» на наполненные полимеры использовали смеси различных дисперсий с полиэтиленсукцинатом (бионол 1001). Выбирали дисперсии с развитой поверхностью частиц (высокодисперсный оксид железа, хроматографические оксиды алюминия и кремния), дисперсии с гладкой компактной поверхностью частиц (оксиды магния и цинка) и наполнитель с мелкодисперсными частицами (диоксид титана).

Наибольший эффект наблюдается при использовании наполнителя со средним размером частиц и не развитой поверхностью. Замечено, что в этих случаях наблюдается наиболее значительное различие модуля упругости исходного и деформированного композита.

## Обмен “гость-хозяин” в металлоорганическом полимере $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot dmf$

Галлямов М.Р., Пищур Д.П., Дыбцев Д.Н., Козлова С.Г., Мороз Н.К.,  
Федин В.П.

ИНХ СО РАН, Новосибирск

Постсинтетический обмен терминальных лигандов в металлоорганических каркасах (MOF) широко используется как метод модификации MOF, направленной на изменение их физико-химических свойств (сорбционных, каталитических и др.). Этот обмен представляет собой замену одного из лигандов металлоорганического полимера (подсистема “хозяин”) внешнесферным лигандом гостевой подсистемы в полостях каркаса. Несмотря на практическую важность подобных процессов, они до сих пор остаются малоизученными.

Методами ЯМР и сканирующей калориметрии (DSC) нами исследован молекулярный обмен между координированными и гостевыми молекулами *dmf* (*N,N*-диметилформамид) в гомохиральном каркасе  $[Zn_2(bdc)(S-lac)(dmf)] \cdot dmf$  (*bdc* = 1,4-бензодикарбоксилат; *S-lac* = *L*-(-)-лактат). В рассматриваемом каркасе терминальные *dmf*-лиганды координированы с одним из двух структурно неэквивалентных ионов  $Zn^{2+}$ . Гостевые молекулы *dmf* располагаются в полостях с диаметром  $\approx 5$  Å, образуя О-О контакт с координированными молекулами с длиной около 4.2 Å.

Исследование проведено с использованием обычного и дейтерированного (*d7*) *dmf*. Установлено, что при низких температурах молекулы *dmf* жестко фиксированы в полостях каркаса; в области  $\approx 240$  К обнаружен фазовый переход типа порядок-беспорядок, связанный с разупорядочением молекул. Выше перехода наблюдается интенсивная ориентационная и трансляционная диффузия молекул *dmf*.

Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^2D$ , а также спектры MAS ЯМР  $^{13}C$  свидетельствуют о том, что развитие молекулярной подвижности в высокотемпературной фазе сопровождается быстрым обменом координированных и гостевых молекул *dmf*: выше 250 К характерные частоты обмена превышают  $10^4$  с $^{-1}$ . Из анализа температурной эволюции спектров ЯМР  $^1H$  и  $^2D$  в области 245–300 К оценена энергия активации обмена:  $E_a = 37$  кДж/моль. Полученное значение близко к величинам активационных энергий, характерных для обмена между координированными и внешнесферными молекулами *dmf* комплексов цинка в растворах.

Мы предполагаем, что обнаруженный обмен “гость-хозяин” в металлоорганическом полимере осуществляется по ассоциативному механизму.

## Превращение синтез-газа в диметиловый эфир на смешанных катализаторах

*Мусич П.Г.<sup>1</sup>, Курина Л.Н.<sup>1</sup>, Восмерилов А.В.<sup>2</sup>*

1. ТГУ, г. Томск
2. ИХН СО РАН, г. Томск

Диметиловый эфир (ДМЭ) является важным химическим сырьем для производства многих химических веществ, таких как диметилсульфат, метилацетат и легкие олефины. ДМЭ также используется как пропеллент для аэрозольных баллонов из-за его экологически безопасных свойств.

Существуют два подхода к производству диметилового эфира. Использование двух последовательно работающих реакторов с получением метанола в первом реакторе и его дегидратацией во втором и использование бифункционального катализатора. В реакторе идёт образование метанола с его одновременной дегидратацией в ДМЭ. Производство ДМЭ прямым синтезом, совмещая стадию получения метанола, более экономически выгодно и характеризуется меньшими эксплуатационными затратами.

Целью представленной работы являлось определение технологических параметров процесса получения диметилового эфира из СО и Н<sub>2</sub> на смешанных катализаторах, а также изучение каталитических и физико-химических характеристик катализаторов.

Каталитические испытания и выявление оптимальных параметров процесса проводили на установке высокого давления с реактором проточного типа. В качестве катализатора синтеза метанола использовали образец состава 13 % мас. CuO/27 % мас. ZnO/60 % мас. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее обозначен R-1). В качестве катализатора дегидратации были использованы цеолиты типа ZSM-5 с различным модулем. Перед началом работы проводили восстановление катализатора при давлении 3 МПа в потоке водорода и температуре 300 °С в течение 3 - 5 часов. Продукты реакции определялись хроматографически. В работе исследованы серия цеолитных катализаторов в качестве слоя дегидратации, а также ряд их физико-химических и структурных свойств. Методом температурно-программированной десорбции определено наличие Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов. Определены поверхностные характеристики образцов. Наблюдается уменьшение удельной поверхности и объема микропор с возрастанием силикатного модуля. Показано, что использование в качестве катализатора дегидратации HZSM-5 с модулем 30 наблюдается максимальный выход около 40 объемных % ДМЭ при T = 220 °С, P = 30 атм (3 МПа), Н<sub>2</sub>/СО = 2.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-08-98129 р\_сибирь\_a, с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.*

## **Влияние внешних полей на распространение предельно коротких оптических импульсов в брэгговской среде с углеродными нанотрубками**

*Белоненко М.Б.<sup>1</sup>, Невзорова Ю.В.<sup>2</sup>*

1. Волгоградский институт бизнеса, Волгоград
2. ВолГУ, Волгоград

Одной из основных целей современной оптики является создание оптических приборов, в которых светом можно управлять с помощью света. Это обстоятельство приводит к тому, что в настоящее время высок интерес к исследованию распространения электромагнитных импульсов в системах с переменным показателем преломления. В частности одна световая волна может создавать периодическое изменение показателя преломления в среде, в которой будет распространяться другая волна. В таких системах могут формироваться так называемые Брэгговские (щелевые) солитоны, которые представляют собой определенные комбинации встречных волн, объединяющихся таким образом, что движутся вместе с уменьшенной скоростью. Они могут формироваться в нелинейных средах показатель преломления которых слабо меняется периодическим образом в зависимости от длины. В качестве брэгговской решетки может рассматриваться система углеродных нанотрубок (УНТ), в которой показатель преломления периодичен по направлению, совпадающему с направлением распространения света, а его модуляция слаба.

В настоящей работе исследовалось влияние внешних электрического и магнитного полей на динамику распространения брэгговских солитонов в системе УНТ.

## Влияние дисперсного состава алюминия на теплопроводящие и диэлектрические свойства металл-полимерных композиционных материалов

Нежный П.А., Кудинова О.И., Гринев В.Г., Крашенинников В.Г.,  
Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Березкина Н.Г., Новокшионова Л.А.

ИХФ РАН, г. Москва, Россия

Было проведено исследование возможности повышения теплопроводности полимеризационно наполненных композиционных материалов на основе полиолефиновой матрицы (сверхвысокомолекулярного полиэтилена - СВМПЭ) и дисперсного алюминия путем добавления к наночастицам частиц алюминия микронного размера.

По технологии полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*) был синтезирован ряд композиций. Общее содержание дисперсного алюминия в полученных композитах находилось в пределах 46-82 масс.% (22-60 об.%) при варьировании соотношения между количествами микронных и наноразмерных частиц в наполнителе в интервале 57-70 масс.% микронных и, соответственно, 43-30 масс.% наноразмерных.

Примененный подход позволил синтезировать композиционный материал с улучшенными теплопроводящими свойствами по сравнению с композитами, полученными также по технологии полимеризационного наполнения, на основе наполнителя только с нано или с микро частицами Al. Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) для композитов на основе смеси дисперсных частиц составил 10 Вт/мК при  $\phi=0,6$ . Это более чем в 3 раза превышает теплопроводность композитов с нано-Al ( $\lambda =3,2$  при  $\phi=0,67$ ) и композитов с микронным Al ( $\lambda =2,3$  при  $\phi=0,62$ ) примерно при тех же наполнениях.

## Новые подходы к синтезу сажи с высоким содержанием высших фуллеренов

*Некрасов В.М.<sup>1,2</sup>, Кареев И.Е.<sup>1</sup>, Бубнов В.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>ФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Высшие фуллерены – углеродные кластеры C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>90</sub> и др., которые образуются в электродуговом синтезе, но в существенно меньших количествах по сравнению с фуллеренами C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [1]. Они представляют научный интерес для изучения их физических свойств [2] и реакционной способности [1].

В работе исследовано влияние добавок карбоната калия в графитовый электрод и давления гелия на выход высших фуллеренов в синтезируемой саже. Оценка содержания высших фуллеренов проведена с учетом экспериментально установленных коэффициентов экстинкций фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и высших фуллеренов.

Сажу содержащую фуллерены получали испарением композитных графитовых электродов с карбонатом калия в электродуговом реакторе. Фуллерены из сажи выделяли экстракцией *o*-дихлорбензолом. Содержание фуллеренов C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub> в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов C<sub>60</sub> ( $\epsilon_{310\text{ нм}} = 18900 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), C<sub>70</sub> ( $\epsilon_{310\text{ нм}} = 29500 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) и суммарного молярного коэффициента экстинкции высших фуллеренов ( $\epsilon_{310\text{ нм}} = 58500 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

В работе показано, что введение добавок карбоната калия в графитовые электроды позволяет повысить более чем в 3 раза содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже по сравнению с чистыми графитовыми электродами. Эффективное образование высших фуллеренов можно объяснить присутствием в зоне дуги положительно заряженных атомов калия и увеличением в 1,5 раза электрической мощности в дуге, требуемой для испарения композитных электродов. Экспериментально установлено оптимальное содержание карбоната калия в композитном электроде, равное 3 вес.%. Проведен анализ влияния давления гелия на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов. Оптимальным значением давления гелия, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 11,4 вес.%, равно 150 Торр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-08-00824-а и № 13-03-01291-а).

1. Kareev I.E. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13471-13489.
2. Лобанов Б.В. и др., ФТТ, 2013, 55 (4), 797-805.

## Гольмиевый эндодральный металлофуллерид $K(18\text{-crown-6})[Ho@C_{82}]$

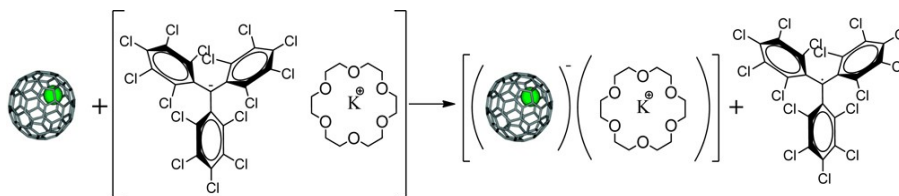
Некрасов В.М.<sup>1,2</sup>, Кареев И.Е.<sup>1</sup>, Бубнов В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>ФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Уникальная структура эндодральных металлофуллеренов (ЭМФ) и разнообразие их свойств в зависимости от инкапсулированного атома и/или атомов металла и углеродного каркаса, вызывают большой научный интерес к этим соединениям [1]. Новый класс соединений, образованный на основе ЭМФ, эндодральные металлофуллериды (ЭМФД) – соли, анионами в которых являются ЭМФ. ЭМФД представляют интерес для молекулярной электроники [2].

ЭМФД синтезирован методом окислительно-восстановительного взаимодействия ЭМФ  $Ho@C_{82}$  с донором электронов перхлоротрифенилметидом калия  $K(18\text{-crown-6})[C(C_6Cl_5)_3]$ .



Сажа, содержащая ЭМФ  $Ho@C_{82}$ , получена электродуговым способом путем испарения композитных графитовых электродов. ЭМФ  $Ho@C_{82}(C_{2V})$  выделен из сажи ДХБ и очищен методом многостадийной ВЭЖХ.

По методике, разработанной в работе [3], ЭМФД синтезирован в виде калиевой соли  $K(18\text{-crown-6})[Ho@C_{82}]$ . Полученный ЭМФД охарактеризован методами спектрофотометрии и масс-спектрометрии с электроспрейным вводом пробы. Спектр поглощения раствора соли  $K^+(18\text{-crown-6})[Ho@C_{82}]^-$  соответствует спектру поглощения ЭМФ в анионной форме. Данные электроспрейных масс спектров свидетельствуют о присутствии в растворе только аниона ЭМФ  $Ho@C_{82}$  и катиона  $K(18\text{-crown-6})$ . В спектре (отрицательная мода) присутствует только пик  $m/z=1149$  моноаниона  $Ho@C_{82}^-$ , а в положительной моде наблюдается только пик с  $m/z=303$ , соответствующей катиону  $K^+(18\text{-crown-6})$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-08-00824-а и № 13-03-01291-а).

1. H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.*, 2000, 63, 843-892.
2. M. Inacuma et al., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 5072–5077.
- I.E. Kareev Bubnov et al., *ChemPhysChem*, 2013, 14, 1670–1675.



## Радиолиз эскулина и эскулетина в спиртовых растворах

*Николаева В.В., Антропова И.Г., Пхъйо Мьинт У, Полякова К.И.  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.*

Большой вклад в повреждение биомолекул вносят реакции свободнорадикальной фрагментации, которые проходят через стадию образования и последующего распада  $\alpha$ -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов ( $\alpha$ -ГУР) приводят к повреждению, а также модификации углеводов, липидов, пептидов. Поскольку простейшим представителем  $\alpha$ -ГУР являются  $\alpha$ -гидроксиэтильные радикалы, радиолиз этанольных и водно-этанольных растворов является удобной моделью, позволяющей установить реакционную способность и механизм действия потенциальных ингибиторов свободнорадикальных процессов в организме.

Среди природных соединений, которые способны ингибировать такого рода процессы, все более широкое применение находят кумарин и его производные.

Работа посвящена исследованию одного из представителей оксикумаринов - эскулетина, и его гликозида - эскулина. Целью работы является исследование влияния наличия гликозидной группы на антирадикальную активность фенольных соединений. Антирадикальная активность определялась по изменению накопления ацетальдегида (являющегося продуктом рекомбинации гидроксиалкильных радикалов).

Результаты исследования показали большую антирадикальную активность эскулетина, чем у эскулина в реакции с  $\alpha$ -ГЭР. Таким образом гликозидная группа экранирует фенольную группу от взаимодействия с радикалами.

Также был проведён анализ по влиянию ионов цинка на антирадикальную активность эскулетина и эскулина. Наблюдается увеличение концентрации и соответственно радиционно-химического выхода АА при наличии ионов цинка в растворе. В результате чего делаем вывод о том, что цинк снижает антирадикальную активность эскулина и эскулетина. Снижение антирадикальной активности происходит за счет образования комплекса эскулетина с цинком, что было обнаружено при изучении флуоресцентных свойств растворов.

## Генезис фазового состава Mn-Ga и Mn-Fe оксидных систем при температурном воздействии

Никулина О.С.<sup>1,2</sup>, Булавченко О.А.<sup>1,2</sup>, Яценко Д.А.<sup>1,2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>1,2</sup>,  
Зенковец Г.А.<sup>1</sup>

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

Сложные марганецсодержащие оксиды обладают магнитными свойствами и одновременно проявляют свойства катализаторов. В частности, Mn-Al-O катализаторы хорошо изучены и для них показано [1, 2], что именно наноструктурированные состояния имеют существенно более высокую каталитическую активность. Галлий с химической точки зрения является аналогом алюминия, но ранее Mn-Ga-O детально не исследовались. Предполагается, что поведение Mn-Ga оксидных катализаторов подобно хорошо изученным Mn-Al. Не меньший интерес в качестве перспективных катализаторов могут представлять марганец-железные смешанные оксиды.

Для галлий-марганцевых оксидных систем рассмотрено две серии образцов, полученных методом соосаждения растворов нитратов Ga и Mn. Образцы прокалены при 600-1000°C на воздухе (Mn:Ga = 1:7) и в атмосфере аргона (Mn:Ga = 1:1). По результатам РФА установлено, что в инертной среде фаза со структурой шпинели  $Mn_{3-x}Ga_xO_4$  образуется уже при 600°C, в то время как на воздухе первые признаки обнаруживаются только начиная с температуры 700°C. При нагреве шпинель меняет свой состав, при 900°C на воздухе  $x = 1.47$ , в аргоне  $x = 2$ . При этом в интервале температур 600-800°C на воздухе фаза  $Mn_2O_3$  остаётся стабильной.

Для Mn-Fe-O показано, что при различных условиях приготовления образуются твердые растворы различных структурных типов. Рассмотрены две серии образцов (Mn:Fe = 1:1), полученные в различных средах методом соосаждения из водного раствора азотнокислых солей Mn и Fe аммиаком. Первая серия образцов прокалена 4 часа на воздухе при 350-1500°C, вторая - в атмосфере Ar при 1000°C (2 часа) и 1200°C (4 часа). Показано, что как на воздухе, так и в инертной среде, начиная с температуры 1100°C, в качестве основной фазы образуется шпинель  $Mn_{3-x}Fe_xO_4$  (на воздухе  $x = 1.73 - 1.96$ , в аргоне  $x = 2.46 - 2.08$ ). На воздухе образованию шпинели предшествует твёрдый раствор со структурой корунда.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа НГУ и ИК СО РАН.

### Цитируемая литература

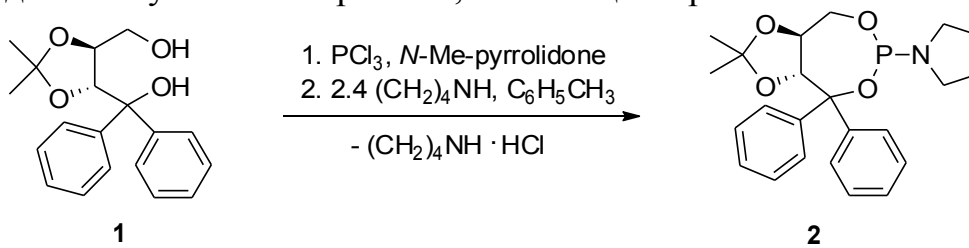
1. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. Кинетика и катализ. 2003. Т.44, С. 311-321.
2. Булавченко О.А. Дисс. к.х.н. Новосибирск, 2010 г. С. 145.

# Первый лиганд фосфитной природы на основе ((4*R*,5*S*)-5-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-ил)дифенилметанола

Новиков И.М., Жеглов С.В., Бочелюк М.С., Луговский В.В.

РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

((4*R*,5*R*)-2,2-Диметил-1,3-диоксалан-4,5-диил)бис(дифенилметанол) (TADDOL) является одним из наиболее доступных  $C_2$ -симметричных энантиоцистых диолов и широко используется в качестве высокоэффективного индуктора хиральности. В тоже время, в литературе отсутствуют примеры фосфитных производных ((4*R*,5*S*)-5-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-ил)дифенилметанола (**1**). Этот 1,4-диол, представляющий собой аналог TADDOL с выраженной  $C_1$ -симметрией, удобно получается из монометилового эфира доступной (*R,R*)-винной кислоты. Взаимодействием **1** с  $PCl_3$  и, далее, с пирролидином нами получен амидофосфит **2**, имеющий стереогенный атом фосфора. При этом пирролидин выступает и как реагент, и как акцептор  $HCl$ .



Методика синтеза **2** является экспрессной, в том числе за счет промежуточного образования соответствующего хлорфосфита в среде  $PCl_3$  в присутствии каталитического количества *N*-метилпирролидона. Амидофосфит **2** выделили методом флэш-хроматографии.

Для оценки стереодифференцирующей способности амидофосфита **2** была привлечена тестовая реакция Pd-катализируемого энантиоселективного аллильного сульфонилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата. В качестве предкатализатора использовался  $[Pd(allyl)Cl]_2$ . Аллильный сульфен (*S*) был получен с высокими химическими выходами и энантиоселективностью до 90% *ee*. При этом известный бис-фосфиновый лиганд на основе TADDOL обеспечивает в этой реакции не более 68% *ee*. Таким образом, амидофосфит **2** является перспективным хиральным индуктором, дальнейшее применение которого в асимметрическом катализе осуществляется в нашей лаборатории.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а.

## **Определение констант скоростей реакций с участием ридберговских состояний атомов и молекул. диффузионный подход**

*Озеров Г.К., Голубков Г.В., Малышев Н.С., Голубков М.Г.*  
ИХФ РАН, Москва

Процессы с участием ридберговских состояний атомов и молекул играют важную роль в химической физике нижней ионосферы Земли. Исследование динамики таких реакций требует рассмотрения всей совокупности ридберговских состояний. Стандартным подходом для решения подобных задач в рамках теории рассеяния является метод многоканального квантового дефекта (МКД). Кроме того, существует ряд полуэмпирических методов, называемых диффузионными подходами, которые хорошо проявили себя в исследовании эндотермических процессов с участием ридберговских состояний (например, реакция ассоциативной ионизации и др.). В рамках этой теории на языке заселённостей описывается диффузия по различным состояниям ридберговского электрона в ходе элементарного акта столкновения, которая обусловлена сильной неадиабатической связью ридберговских конфигураций. Несмотря на популярность диффузионного подхода, вплоть до сегодняшнего дня не существовало теории, позволявшей из первых принципов определить основные величины, входящие в уравнения диффузионного метода.

В настоящей работе впервые разработан теоретический подход, который позволяет, исходя из квантового уравнения Лиувилля (уравнения эволюции матрицы плотности системы), получить уравнения относительно плотности состояний ридберговского электрона в представлении энергии. Эта система уравнений в случае быстро спадающих вероятностей переходов сводится к уравнению диффузии относительно заселенностей ридберговских состояний. Разложение коэффициента диффузии с точностью до второго порядка по неадиабатической связи хорошо согласуется с выражениями теории возмущений. Проведено сравнение результатов модельного расчета в рамках диффузионного подхода с результатами точного решения динамической задачи. Установлено, что полученные уравнения диффузионной теории могут быть использованы в области автоионизационных состояний системы.

## Электронное строение полинитрометанов

Орлов Ю.Д.<sup>1</sup>, Орлов М.Ю.<sup>1</sup>, Туровцев В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ТвГУ, Тверь

<sup>2</sup> ТГМА, Тверь

Нитросоединения - важнейший класс органических веществ, участвующих в различных химических превращениях. Знание их физико-химических свойств позволяет прогнозировать пути протекания этих процессов, а также оптимизировать существующие технологии. Известно, что распределение электронной плотности ( $\rho(r)$ ) полностью определяет все свойства индивидуального соединения. В «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) вводятся процедуры разбиения  $\rho(r)$  на отдельные «топологические атомы» ( $\Omega$ ) и отнесения им физических характеристик (заряд, энергия, объем и др.). В работе в рамках QTAIM рассмотрено электронное строение нитропроизводных метана и их радикалов.

Молекулы и радикалы  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ,  $\text{CH}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$  оптимизировались методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с использованием программы Gaussian 03 в базисе шаровых функций (6d, 10f). Характеристики  $\Omega$  получены в программе AimAll (реализация модели QTAIM). Заряд  $q(R)$ , полная электронная энергия  $E(R)$ , объем  $V(R)$  и спиновая плотность  $\sigma(R)$  групп  $R$ , где  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  и  $\text{NO}_2$  найдены суммированием соответствующих величин  $\Omega$  ( $\Omega \in R$ ). Спиновая плотность вычислена, как разность плотностей «альфа» и «бета» электронов в бассейнах каждого атома  $\Omega$ .

Доля электронной плотности неспаренного электрона ( $e^\bullet$ ) на углероде во всех радикалах превышала 0.5, что позволяет характеризовать эту часть  $\rho(r)$ , как свободную валентность атома ( $\text{C}^\bullet$ ). Остальная часть  $e^\bullet$  приходилась на бассейны атомов кислорода. В бассейнах топологических атомов N и H доля  $e^\bullet$  была пренебрежимо мала.

Во всех изученных соединениях группа  $\text{NO}_2$  несла отрицательный заряд, при этом в самой группе отрицательно заряженными были атомы кислорода, тогда как у атомов азота  $q(N) > 0$ . Заряды на атомах  $\Omega$  скоррелированы с их электронным объемом ( $V(\Omega)$ ) - увеличение объема атомов приводит к уменьшению заряда  $\Omega$ . Сравнение электронных характеристик групп  $R$ , на которые фрагментировались соединения (см. выше), говорит об их неэквивалентности (ограниченной переносимости в феноменологическом моделировании свойств). Т.е., исходя из сопоставления  $q(R)$ ,  $E(R)$ ,  $V(R)$  и  $\sigma(R)$ , можно сделать вывод, что вклады в экстенсивные свойства формально одинаковых групп в этих соединениях различны.

## Парамагнитные комплексы в каталитических системах метатезиса олефинов на основе моно-, би- и гексаядерных соединений рения по данным спектроскопии ЭПР

*Исмаилов Э.Г.<sup>1</sup>, Аббасов Я.А.<sup>1</sup>, Османова С.Н.<sup>2</sup>, Османов Н.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

<sup>2</sup>Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку

Изучение природы активных центров и механизма практически значимых каталитических реакций способствует развитию теоретических и прикладных исследований в области металлкомплексного катализа. Без теоретических и экспериментальных исследований на молекулярном уровне механизма превращений, протекающих в каталитической системе трудно установить взаимосвязь между строением катализатора и селективностью процесса, найти причины его дезактивации, разработать подходы к управлению активностью и селективностью каталитических систем.

В настоящей работе приводятся результаты исследований образования магнитных интермедиатов в каталитических системах, основанных на соединениях рения, их участия в реакциях метатезиса олефинов.

Идентифицированы неустойчивые и устойчивые при комнатной температуре парамагнитные комплексы рения с электронным спином  $S=1/2$  в каталитических системах метатезиса олефинов на основе моно-, би-, гексаядерных соединений рения различной валентности. Показано, что метод спектроскопии ЭПР позволяет зафиксировать комплексы рения с отличным от нуля электронным спином и получить достаточно полную информацию о природе магнитных интермедиатов, реакций с их участием в металлкомплексных каталитических системах указанных выше процессов.

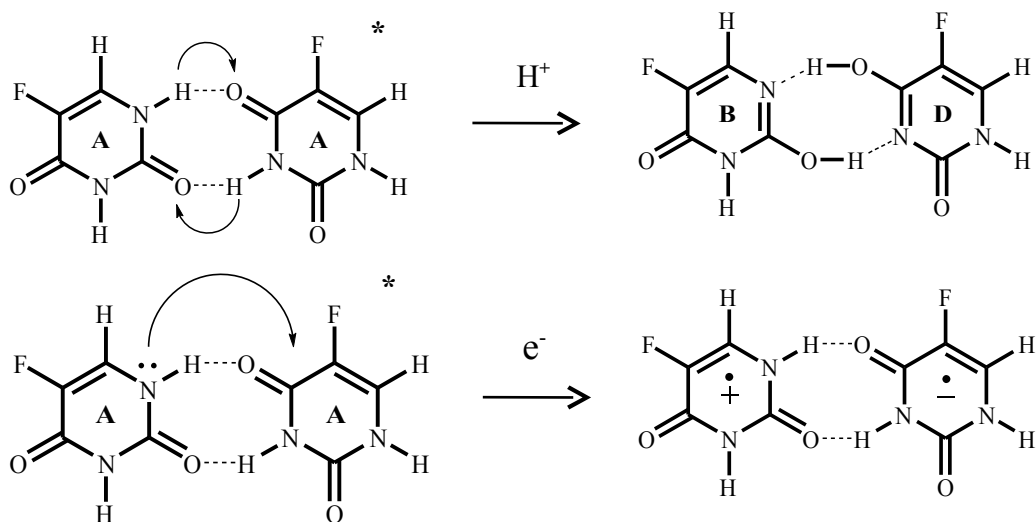
Отметим, что приводимые в настоящей работе спектры ЭПР являются первым прямым экспериментальным доказательством образования парамагнитных комплексов рения в подобных каталитических системах. Исследованы реакции этих парамагнитных комплексов с C2-C6 олефинами, рассмотрены каталитические циклы с их участием в метатезисе также смесей C2+C4, C2+C6 олефинов в указанных системах.

Приводятся значения магнитно-резонансных характеристик зафиксированных комплексов в зависимости от природы исходного соединения рения, соотношения реагирующих компонент, наличия олефина в каталитической системе. Полученные результаты имеют также методическую ценность: так, зарегистрированные сигналы в спектрах ЭПР от парамагнитных комплексов рения в каталитических системах метатезиса олефинов на основе моно-, (би-, гекса-) ядерных соединений рения различной валентности и алюминийорганических соединений был использован для идентификации парамагнитных комплексов в подобных системах.

## Фотофизика и фотохимия кристаллического 5-фторурацила

Остахов С.С., Султанбаев М.В., Хурсан С.Л.  
ИОХ УНЦ РАН, Уфа.

Изучены фотохимические процессы и флюоресценция в кристаллическом 5-фторурациле (FU). Методами спектрально-люминесцентной спектроскопии и ЭПР установлено, что при фотооблучении FU осуществляется фотоиндуцированный перенос электрона и протона, приводящие к образованию его трех гидроксо-таутомеров и ион-радикальных пар, которые стабилизируются кристаллической матрицей и люминесцируют при длинах волн эмиссии 378, 414, 434 нм и 530, 555 нм, соответственно.



Растворение фотолизированных кристаллических образцов FU сопровождается рекомбинационной люминесценцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН (№ 1-ОХ) и проекта РФФИ 13-00-1405.

## Механизм гидросилилирования бензальдегида диметилсиланом на силиамидном комплексе $(\text{ArN}=\text{)}_2[\text{Bu}(\text{Me}_2\text{HSi-})\text{N}]\text{MoH}$

Охалкин А.И., Игнатов С.К., Разуваев А.Г.  
ННГУ, г. Нижний Новгород

В литературе применительно к реакции гидросилилирования, катализируемой силиламидными комплексами молибдена хорошо известен классический механизм, предполагающий активацию силана на атоме Мо с последующим восстановлением гидроида [1]. Примером подобного рода взаимодействия может служить реакция между бензальдегидом и диметилсиланом в присутствии комплекса  $(\text{ArN}=\text{)}_2[\text{Bu}(\text{Me}_2\text{HSi-})\text{N}]\text{MoH}$  (**1**). В данной работе механизм данной реакции был изучен квантово-химическим методом. Расчет проводился по теории функционала плотности (функционал ВЗРW91 с псевдопотенциалом Нау-Wadt DZ для атома Мо и базисом 6-31G(d,p) для остальных атомов). Одним из результатов исследования явилось то, что в данной системе был обнаружен каталитический цикл, состоящий из 2 стадий.

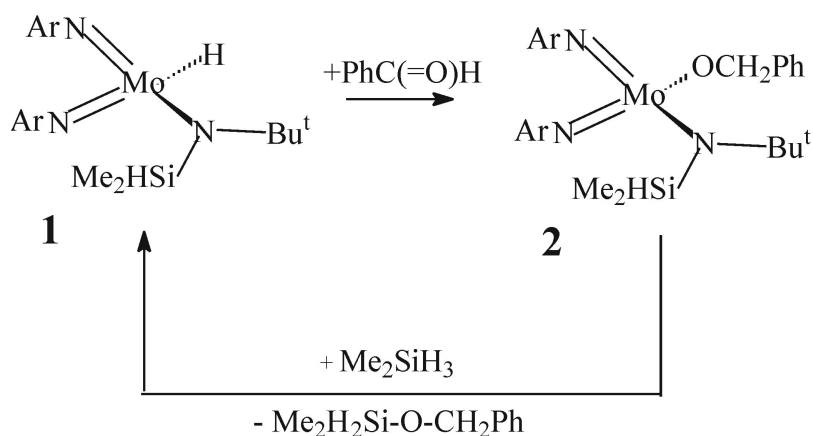


Рис. Каталитический цикл реакции гидросилилирования бензальдегида диметилсиланом на комплексе **1**

На первой стадии реакции происходит внедрение бензальдегида по связи Мо-Н с энергией  $-26,0$  ккал/моль. Образующийся в результате этого комплекс  $(\text{ArN}=\text{)}_2[\text{Bu}(\text{Me}_2\text{HSi-})\text{N}]\text{Mo}(\text{OCH}_2\text{Ph})$  (**2**) способен реагировать с  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  по механизму метатезиса с образованием конечного продукта  $\text{PhCH}_2\text{O-SiH}_2\text{Me}_2$  и освобождением исходного катализатора. Энергия этой стадии составляет  $-5,8$  ккал/моль. Таким образом, в целом процесс является экзотермическим ( $\Delta_r E = -31,8$  ккал/моль).

1. Khalimon A., Ignatov S.K., Okhapkin A.I., Simionescu R., Kuzmina L., Howard J. and Nikonov G.I. // *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8573-8590

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-03-00585)



## Квантово-химическое исследование адсорбции кислорода на чистых и легированных кластерах золота

Охапкин А.И., Игнатов С.К., Логинова А.С., Гаджиев О.Б., Разуваев А.Г.  
ННГУ, г. Нижний Новгород

Катализаторы на основе наночастиц золота проявляют высокую каталитическую активность в низкотемпературных реакциях окисления монооксида углерода, селективного окисления спиртов, эпоксицирования алкенов и синтеза перекиси водорода. Для детального понимания механизма их действия необходимо знание энергетических параметров адсорбции кислорода на поверхности катализатора. Было показано, что добавление небольшого количества серебра к наночастицам золота приводит к существенному синергетическому эффекту окисления [1]. Такое же влияние оказывает и присутствие в системе различных адсорбирующих агентов: примесей и промежуточных продуктов.

Данная работа направлена на изучение особенностей строения и оценку термодинамических параметров адсорбционных комплексов кислорода на чистых кластерах золота и биметаллических кластерах Au / Ag, в отсутствие и присутствии адсорбирующих агентов O, CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> методом функционала плотности. Расчет проводился с помощью программы Gaussian03 (функционал PBE1PBE с псевдопотенциалом CRENBS). Визуализация результатов и расчет термодинамических параметров выполнена с помощью оригинальной программы MOLTRAN.

В результате квантово-химического расчёта были определены:

- Геометрия и частоты колебаний адсорбированного кислорода на поверхности чистого (Au<sub>13</sub>) и биметаллического (Au<sub>x</sub>Ag<sub>13-x</sub>) кластера золота в отсутствие и в присутствии O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CO.

- Расчетные значения энергии для молекулярной и диссоциативной адсорбции кислорода в системах Au<sub>13</sub>O<sub>2</sub> и Au<sub>x</sub>Ag<sub>13-x</sub>O<sub>2</sub> в отсутствие и в присутствии O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CO.

2. Haruta, M. // *Catal Today*, 1997, 36, 153–166.

## Влияние состава $Pd_xZn_{100-x}$ наночастиц на активность и селективность в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола

Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. ИУХМ СО РАН, Кемерово

Для объяснения каталитического поведения Pd в гидрировании алкинов принимают во внимание особенности взаимодействия каталитического центра с тройными и двойными связями реагентов, а также электронные и морфологические свойства металла. Высокая селективность по алкенам достигается при добавлении электронно-донорного соединения к наночастицам Pd и обусловлена увеличением электронной плотности Pd. Каталитические свойства металла можно регулировать размером [1] и стехиометрией наночастиц. Последний способ недостаточно изучен в литературе. В данной работе исследовано влияние состава активного компонента образцов  $Pd_xZn_{100-x}/TiO_2$  на активность и селективность в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Наночастицы  $Pd_xZn_{100-x}$ , стабилизированные поливинилпирролидоном, синтезировали полиольным методом, который позволяет регулировать размер и состав биметаллических частиц [2]. Проанализировано влияние стабилизатора и условий активации на физико-химические и каталитические свойства образцов. Установлено, что катализатор, приготовленный из наночастиц  $Pd_{80}Zn_{20}$ , проявлял наибольшую селективность при температурах восстановления 523 К и 773 К.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (Интеграционный проект № 76).

[1]. Silvestre-Albero J., Rupprechter G., Freund H.-J.// J. Catal. 2006. V.240.P. 58.

[2] Okhlopkova L. B., Kerzhentsev M. A., Tuzikov F.V., Larichev Y. V., Prosvirin I.P., Ismagilov Z. R.// J. Nanopart. Res. 2012.V.14.N9:1089

## Оксиды железа и кобальта, диспергированные на активированных углях: размерный эффект.

Панкина Г.В., Казак В.О., Лунин В.В.

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

В последние десятилетия металнанесенные системы на основе активированных углей, полученных из биомасс различного природного происхождения, широко применяются в катализе, в частности, в синтезе Фишера-Тропша (СФТ).

В данной работе катализаторы Fe- и Co/Са<sub>кт</sub>. Синтезированы и изучены в реакции восстановления водородом в заданных условиях ( $\beta$  - скорость нагрева,  $T$  - температура,  $V$  – скорость потока газа) с помощью манитометрического метода *in situ*. В качестве носителя использованы активированные угли, полученные термической обработкой сосновых опилок, кофейной гущи и целлюлозы.

С помощью программ обработки магнитных данных на основании уравнения Ланжевена получены физические параметры ( $H_c$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_r$ ) для построения распределения частиц по размерам (РЧП). Оценены средние размеры частиц металлов ( $d_{ср.}$ ). Сделаны выводы по прогнозированию поведения изученных систем в СФТ.

## Исследование эффекта Зеемана в молекуле ThO для поиска электрического дипольного момента электрона.

*Петров А.Н.<sup>1,2</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>, Титов А.В.<sup>1,2</sup>*

1. СПбГУ, Санкт-Петербург
2. ФГБУ «ПИАФ» НИЦ КИ, Гатчина

Для поиска электрического дипольного момента (ЭДМ) электрона полярные молекулы, имеют ряд преимуществ по сравнению с атомами [1]. В частности, большее эффективное поле, действующее на ЭДМ электрона, а также возможность устранять важные систематические эффекты. Некоторые молекулы, например ThO, PbO, HfF<sup>+</sup> и WC имеют дополнительные преимущества благодаря существованию близких уровней противоположной четности, так называемых  $\Omega$ -дублетов. Кроме того, измерение ЭДМ может быть выполнено на разных уровнях  $\Omega$ -дублета на которых в одном случае молекулярный дипольный момент направлен по внешнему электрическому полю, а в другом - против, что очень существенно подавляет многие систематические эффекты связанные с магнитным полем или геометрической фазой и при этом удваивает сигнал ЭДМ. Однако верхние и нижние уровни  $\Omega$ -дублетов имеют несколько различные g-факторы и поэтому, в действительности, систематические эффекты связанные с неучтенным магнитным полем и геометрической фазой полностью не устраняются. Вместе с тем, разница между g-факторами зависит от лабораторного электрического поля, и соответствующие систематические эффекты могут быть подавлены в еще большей степени при проведении эксперимента в соответствующем электрическом поле. Ясно, что выяснение закона зависимости g-факторов от внешнего электрического поля важно для анализа возможных систематических эффектов и дальнейшего увеличения точности эксперимента на молекуле ThO. Мы рассмотрели g-факторы для  $\Omega$ -дублетов  $J=1,2$  вращательных уровней ThO во внешнем электрическом поле [2]. Нами показано, что  $\Delta g$  для  $J=2$  обращается в ноль для экспериментально достижимого электрического поля и много меньше  $\Delta g$  для  $J=1$  для других электрических полей. Малое значение для  $\Delta g$  означает, что измерения ЭДМ на  $J=2$  вращательных уровнях является еще более устойчивым к проявлению ложных эффектов чем  $J=1$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013, гранта РФФИ № 13-02-01406а, а также гранта президента Российской Федерации № 5877.2014.2*

### Литература

1. E. D. Commins and D. DeMille, in Lepton Dipole Moments, edited by B. L. Roberts and W. J. Marciano (World Scientific, 2010), chap. 14, pp. 519-581.
2. A.N. Petrov, L.V. Skripnikov, A.V. Titov, N.R. Hutzler, P.W. Hess, B.R. O'Leary, B.Spaun, D. DeMille, G. Gabrielse, and J.M. Doyle, Phys. Rev. A (2014) in production.

## **Механохимический синтез тетракис(пентафторфенил)боратов трифенилметилия и трифенилциклопропенилия и тестирование их каталитических свойств в реакциях полимеризации этилена.**

*Петрова Л.А., Махаев В.Д., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Галиуллин А.Н.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Соли триарилметильных катионов и трифенилциклопропенилия с фторированными арилборатными анионами, такие как  $[\text{Ph}_3\text{C}_3]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , широко используются как компоненты высокоэффективных каталитических систем для получения полиолефинов. Указанные соли получают по обменной реакции — длительным перемешиванием смеси триарилхлорметана и калиевой или натриевой соли соответствующего тетраарилбората в среде алифатических растворителей в гетерогенных условиях.

Нами изучены возможности применения механохимического метода для синтеза тетракис(пентафторфенил)боратов трифенилметилия и трифенилциклопропенилия при взаимодействии твердых исходных веществ в отсутствие растворителя, выявлены некоторые закономерности протекания исследуемых реакций, в частности, возможность проведения взаимодействия компонентов активированных смесей в автотермическом режиме. Разработаны способы препаративного механохимического синтеза указанных солей. Метод позволяет сократить длительность процесса и исключить использование растворителей в синтезе.

Полученные соли карбониевых ионов протестированы в качестве активаторов в полимеризации пропилена на каталитической системе  $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{A}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)^-$  (Cp - циклорентадиенил, Flu - флуоренил,  $^i\text{Bu}$  – изо-бутил). Оба бората показали высокую активирующую способность в реакции полимеризации пропилена. При эквимольном отношении В/Нf активность системы с трифенилметильным производным составила 2900 кг полипропилена (ПП)/(моль Нf ч атм). При прочих равных условиях активность системы с  $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  приблизительно в два раза ниже, 1340 кг ПП/(моль Нf ч атм). Увеличение мольного отношения  $\text{Ph}_3\text{C}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  до В/Нf=5 привело почти к двукратному росту активности – до 2710 кг ПП/(моль Нf ч атм). Молекулярно-массовые характеристики образцов полипропилена, полученных при активации гафноцена исследуемыми перфторфенилборатами, имеют близкие значения, что указывает на формирование одностипных активных центров с перфторфенилборатным противоионом в этих каталитических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 12-03-00974.

## Проявление геометрической фазы Берри в двухспиновых системах

*Пичугина Е.С., Бердинский В.Л.*

ОГУ, Оренбург

Показано, что знак геометрической фазы Берри зависит от направления обхода замкнутой траектории. Обход по часовой стрелке, наблюдаемый с внешней стороны сферы Пуанкаре, и обход в противоположном направлении (против часовой стрелки) приводят к противоположным знакам. Таким образом, комбинируя замкнутые траектории с чередующимися направлениями обхода, можно получить суммарную траекторию, для которой суммарная фаза Берри равна нулю.

В двухспиновых системах, например, в радикальных парах, эффект геометрической фазы одного из спинов эквивалентен синглет-триплетной конверсии..

Зависимость знака геометрической фазы Берри от направления обхода позволяет использовать ее для компенсации эффектов динамической фазы, а также для «обращения» динамической эволюции двухспиновой системы во времени. Обращение динамической эволюции можно интерпретировать как обращение времени, в течение которого эволюционирует физическая система.

## Влияния структурной организации кластеров золота на адсорбцию этилена, ацетилен, водорода, кислорода и монооксида углерода

*Пичугина Д.А., Николаев С.А., Гоголь В.В., Кузьменко Н.Е.*  
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Кластеры золота проявляют высокую активность в окислении ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) и гидрировании ( $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ ) [1, 2]. Для понимания механизма каталитического действия золота в этих процессах необходимы данные об адсорбции и активации субстратов реакции на поверхности катализатора. В настоящей работе приведены и обсуждаются результаты исследования методом функционала плотности взаимодействия молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  с кластерами золота различной морфологии и состава.

На примере кластера  $\text{Au}_{20}$  (3D) объемного строения показано, что теплота адсорбции  $\text{H}_2$  на различных структурных элементах кластера уменьшается в ряду: ребро < грань < вершина. Полученные данные указывают на высокую реакционную способность атомов золота с низким координационным числом в процессах адсорбции и активации водорода.

При взаимодействии этилена с кластерами  $\text{Au}_x$  ( $x=10-20$ ) плоского (2D) и объемного (3D) строения образуются  $\pi$ - и ди- $\sigma$ -комплексы  $\text{Au}_x\text{-C}_2\text{H}_4$ . Комплексы  $\pi$ - и ди- $\sigma$ -типа формируются на вершинах и ребрах кластеров, соответственно. Степень активации этилена в ди- $\sigma$ -комплексе выше, чем в  $\pi$ -комплексе. При взаимодействии ацетилен с кластерами  $\text{Au}_x$  (2D и 3D) образуются  $\pi$ -, ди- $\sigma$ - и  $\mu$ -комплексы  $\text{Au}_x\text{-C}_2\text{H}_2$ : вершины кластера являются центрами координации ацетилен по  $\pi$ -типу, ребра – по ди- $\sigma$ -типу,  $\mu$ -комплекс образуется на структурных фрагментах  $\text{Au}_3$ . Наибольшая степень активация ацетилен наблюдается в  $\mu$ -комплексах  $\text{Au}_x\text{-C}_2\text{H}_2$ .

В ходе работы установлено, что на кластерах  $\text{Au}_{12}$  (3D) и  $\text{Au}_{20}$  (2D) теплота адсорбции ацетилен выше, чем теплота адсорбции этилен. Т. о., формирование золотосодержащих катализаторов с высокой поверхностной плотностью элементов  $\text{Au}_{12}$  (3D) и  $\text{Au}_{20}$  (2D) должно способствовать росту селективности в катализе гидрировании ацетилен до этилен.

На примере кластера  $\text{Au}_{20}$  (3D) показано, что адсорбция и активация  $\text{CO}$  происходит преимущественно на вершинах кластера золота. Замена вершины кластера  $\text{Au}_{20}$  (3D) на атом  $M$  ( $M=\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Cu}$ ) приводит к росту теплоты адсорбции  $\text{CO}$ . Величина барьера диссоциации  $\text{O}_2$  изменяется в ряду:  $\text{Au}_{19}\text{Cu} < \text{Au}_{19}\text{Pd} < \text{Au}_{19}\text{Ag} < \text{Au}_{20}$ . Т. о., наибольшую активность в окислении  $\text{CO}$  должны проявлять катализаторы с высокой поверхностной плотностью структурных элементов  $\text{Au}_{19}\text{Pd}$  (3D) и  $\text{Au}_{19}\text{Cu}$  (3D).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062).*

[1] С.А. Николаев и др., Кинетика и Катализ, 2014, **55(3)**, 326

[2] S.A. Nikolaev et al., Gold Bulletin, 2012, **45(4)**, 221

## Влияние растительных препаратов на свойства воды в нанопорах коллагена по данным ЯМР и калориметрии

Пищур Д.П., Мороз Н.К., Козлова С.Г., Габуда С.П.  
ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Одной из фундаментальных особенностей структуры коллагена является то, что в его составе содержится большое количество воды, составляющей около 60% массы в нативном (неповрежденном) состоянии. Ранее по данным ЯМР на ядрах дейтерия сухожилий хвоста крысы было установлено, что водная система коллагена разделена на две подсистемы: в областях «щелей» вода сильно разупорядочена, причем для нее характерен фазовый переход первого рода в окрестности температуры замерзания «обычной» воды (~273 К), другая подсистема представляет собой «связанную» воду, т.е. воду, свойства которой зависят от взаимодействия с фибриллярным белком соединительной ткани [1].

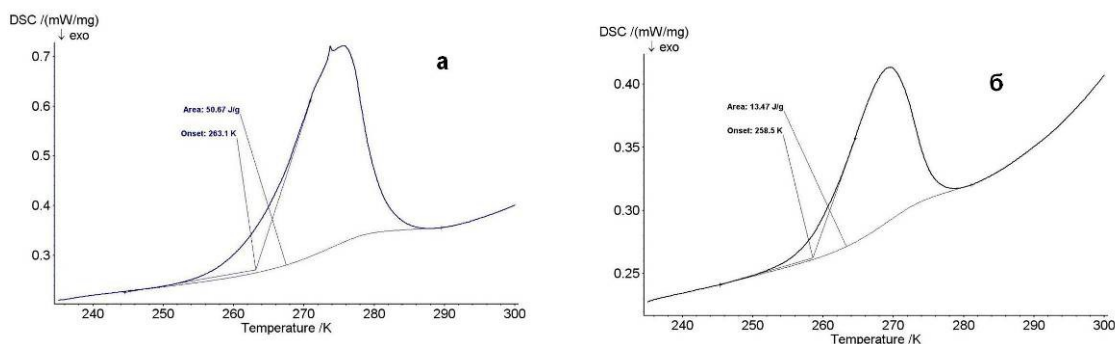


Рисунок: а – коллаген из хвоста крысы, больной сахарным диабетом; б - коллаген из хвоста крысы, больной сахарным диабетом, после кормления растительным препаратом с высоким содержанием диферулоилметана  $C_{21}H_{20}O_6$  (полифенол в составе корня куркумы).

В настоящем докладе методами ЯМР  $^1H$  и сканирующей калориметрии показано, что подвижность воды, как «обычной», так и «связанной» и тепловые эффекты фазового перехода в коллагене сильно зависят от кормления животных и их заболеваний (рисунок).

1. Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребушак В.А., Козлова С.Г. «Физические свойства и структура связанной воды в фибриллярных белках коллагенового типа по данным сканирующей калориметрии» // *Письма в ЖЭТФ*, 2005. Т.82, №9. С.697-700.



## Роль гидропероксидных радикалов в процессе ингибированного окисления непредельных соединений

Плисс Р.Е.<sup>1</sup>, Москаленко И.В.<sup>2</sup>, Лошадкин Д.В.<sup>2</sup>, Русаков А.И.<sup>1</sup>

1. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, г. Ярославль
2. ЯГТУ, г. Ярославль

Гидропероксидные радикалы ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) являются радикалами-носителями цепей окисления многих непредельных соединений. В зависимости от строения субстрата продолжение цепей осуществляется, или по реакции присоединения:  $\text{HO}_2^\bullet + >\text{C}=\text{C}< (\text{M}) \rightarrow \text{HOOR}^\bullet (\equiv \text{M}^\bullet)$ , или по реакции отрыва:  $\text{HO}_2^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{HOOH} + \text{R}^\bullet$ , либо эти маршруты являются параллельными.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение роли  $\text{HO}_2^\bullet$  в процессе ингибированного окисления непредельных соединений разных классов, поскольку от степени участия  $\text{HO}_2^\bullet$  в реакциях обрыва цепей зависит эффективность антиоксидантов. С применением методов микровольнометрии и спектроскопии ЭПР исследованы реакции:  $\text{HO}_2^\bullet + \text{InH} \rightarrow \text{HOOH} + \text{In}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet + \text{In}^\bullet \rightarrow$  продукты (*InH* - фенолы (*PhOH*), ароматические амины (*AmH*) или гидроксиламины ( $>\text{NOH}$ ),  $\text{In}^\bullet$  - феноксильные ( $\text{PhO}^\bullet$ ), аминильные ( $\text{Am}^\bullet$ ) или нитроксильные ( $>\text{NO}^\bullet$ ) радикалы) в окисляющихся 1,2-замещенных этилена, 1,4-замещенных бутадиена и бициклоолефинах норборненового ряда. Для окисляющихся субстратов и антиоксидантов разных классов вид кинетических зависимостей значительно различается. Например в окисляющемся винилнорборнене для *PhOH* наблюдается «классический» индукционный период:  $\tau_{\text{эксп}} = \tau_{\text{теор}} = f \cdot [\text{PhOH}] / W_i$  (где стехиометрический коэффициент ингибирования  $f = 2$ ) с выходом после его окончания на скорость неингибированного окисления ( $W_0$ ). В присутствии *AmH* и  $>\text{NO}^\bullet$  скорость поглощения кислорода ( $W$ ) в начальный период постоянна во времени. Существенно, что в режиме линейного обрыва скорость ( $W$ ) в присутствии *PhOH*, *AmH* и соединений переходных металлов для большинства исследованных субстратов практически не зависит от  $[\text{O}_2]$  в диапазоне парциальных давлений кислорода  $(0.2 - 1.0) \cdot 10^5$  Па. В этих же условиях  $W$  для  $>\text{NO}^\bullet$  при уменьшении  $[\text{O}_2]$  падает в 1.5 – 2 раза. Полученные экспериментальные данные с использованием кинетического компьютерного моделирования объяснены тем обстоятельством, что в зависимости от строения субстрата в реакции продолжения цепей могут участвовать различные  $\pi$ - и  $\alpha$ -СН-связи, и наряду с  $\text{HO}_2^\bullet$  в процессе участвуют пероксирадикалы другого строения.

*Результаты получены в рамках выполнения базовой части Госзадания Минобрнауки (код проекта 1780), при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00131) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» ЯрГУ.*

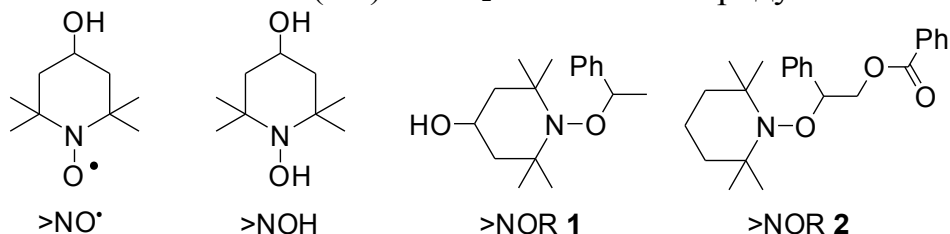
## Роль алкоксиаминов и гидроксиламинов в процессе ингибированного нитроксильными радикалами окисления стирола

*Богоявленский Д.А.<sup>1</sup>, Тихонов И.В.<sup>2</sup>, Плисс Е.М.<sup>1</sup>*

1. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, Ярославль

2. ЯФ ФТИАН РАН, Ярославль

Ингибирование процесса окисления стирола нитроксильными радикалами ( $>\text{NO}^\bullet$ ) описывается основными реакциями (1.1), (1.2), (2.1), (2.2) [1]. В настоящей работе с применением методов микровольнометрии, спектроскопии ЭПР и кинетического моделирования нами исследована роль возможных реакций (1.3) и (2.3) с участием продуктов превращения  $>\text{NO}^\bullet$  — гидроксиламинов  $>\text{NOH}$  и алкоксиаминов  $>\text{NOR}$ .



Установлено, что  $>\text{NOR 1}$  и  $2$  не ингибируют процесс окисления стирола при концентрациях вплоть до  $10^{-2}$  моль/л. Наблюдаемое экспериментально снижение скорости окисления при введении  $>\text{NOR}$  объясняется примесью ( $\sim 0,1$  %) соответствующего  $>\text{NO}^\bullet$ . Скорость распада  $>\text{NOR}$  с образованием  $>\text{NO}^\bullet$  в условиях эксперимента (323 К) очень незначительна ( $3 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$  при  $[>\text{NOR 2}] = 10^{-2} \text{ M}$ ), причем она не увеличивается при появлении в системе источника радикалов. Эти факты свидетельствуют о том, что реакцией (2.3) и реакцией распада  $>\text{NOR}$  в условиях ингибированного окисления можно пренебречь.

Долю реакции (1.3) можно оценить из стационарной концентрации  $>\text{NO}^\bullet$ , которая устанавливается в системе «стирол + инициатор +  $>\text{NOH}$ » в атмосфере аргона:  $[>\text{NO}^\bullet]_{\text{st}} = [>\text{NOH}] \cdot k_{1.3} / (k_{1.1} + k_{1.2})$ . Было обнаружено, что при  $[>\text{NOH}] = 10^{-3} \text{ M}$  остаточный сигнал спектра ЭПР находится практически на уровне шума, и  $[>\text{NO}^\bullet]_{\text{st}}$  не превышает  $2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . Поскольку  $k_{1.1} + k_{1.2} = 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [1], то  $k_{1.3} < 160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . При таком значении константы вклад реакции (1.3) в кинетику процесса является несущественным в условиях как полимеризации, так и окисления стирола.

[1] Плисс Е.М., Тихонов И.В., Русаков А.И. // Хим. физика. 2012, Т.31, №5, С. 41.

*Результаты получены в рамках выполнения базовой части Госзадания Минобрнауки (код проекта 1780), при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00131) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» ЯрГУ.*

## **Предел устойчивости фронта горения углерода в наклонном вращающемся реакторе.**

*Подлесный Д.Н., Зайченко А.Ю., Цветков М.В.*  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Работа посвящена экспериментальному исследованию фильтрационного горения углерода в наклонном вращающемся реакторе с плотным слоем шихты [1]. Используемый тип реактора позволяет объединить достоинства вращающихся печей (в частности, перемешивание сырья) с преимуществами фильтрационного горения в плотном слое – эффективной рекуперацией тепла в зоне горения и, как следствие, высоким КПД процесса.

В наклонном вращающемся реакторе процесс горения может быть стабилизирован, подавляя неустойчивости плоского фронта горения, за счет перемешивания материала [2]. Однако до сих пор не было проведено систематического исследования влияния изучаемых параметров (расход окислителя, фракционный и процентный состав компонентов смеси), ограничивающих применимость газификаторов данного типа.

Исследование проводили на лабораторной установке с внутренним диаметром реактора 66 мм. В качестве объекта исследования использовали смесь каменного угля (фракция 1-2 мм и 5-7 мм) и инертного компонента (дробленный шамотный кирпич фракции 5-7 мм).

Была осуществлена воздушная газификация бидисперсной смеси с различным процентным содержанием мелкой составляющей топливного компонента при постоянном расходе газообразного окислителя.

В результате экспериментальных исследований определено критическое значение содержания мелкой фракции топлива в смеси, при превышении которого происходит нарушение структуры фронта горения.

1. Дорофеев С.О., Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Черемисин В.В. Способ переработки конденсированных горючих путем газификации и устройство для его осуществления. Патент РФ №2322641.
2. Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Жолудев А.Ф. Стабилизация фронта фильтрационного горения // Доклады Академии Наук. 2008. Т.418, №5. с.635-637.

## Влияние углеродных нанонаполнителей на комплекс свойств синдиотактического полипропилена

Польщиков С.В.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Клямкина А.Н.<sup>1</sup>, Аладышев А.М.<sup>1</sup>,  
Комкова О.М.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Шевченко В.Г.<sup>2</sup>, Мурадян В.Е.<sup>3</sup>

1. ИХФ РАН, Москва

2. ИСПМ РАН, Москва

3. ИПХФ, Черноголовка

Композиционные материалы на основе синдиотактического полипропилена (СПП) были получены в присутствии высокоэффективного синдиоспецифического катализатора на основе анса-металлоцена  $C_5$ -симметрии, активированного метилалюмоксаном полимеризацией методом *in situ* в массе пропилен. Установлено, что введение наночастиц углерода (графеновых нанопластин ГНП, наноразмерного графита и фуллерена) не приводит к существенному изменению активности и стереоспецифичности синдиоспецифического катализатора.

Исследованы деформационно-прочностные характеристики композитов в квазистатическом и динамическом режиме. Показано, что введение ГНП и фуллерена в СПП приводит к небольшому увеличению модуля упругости при растяжении и к снижению деформационных характеристик композитов. В то же время величина предела текучести мало меняется в зависимости от степени наполнения, что говорит о наличии некоторого адгезионного взаимодействия СПП с углеродными наполнителями.

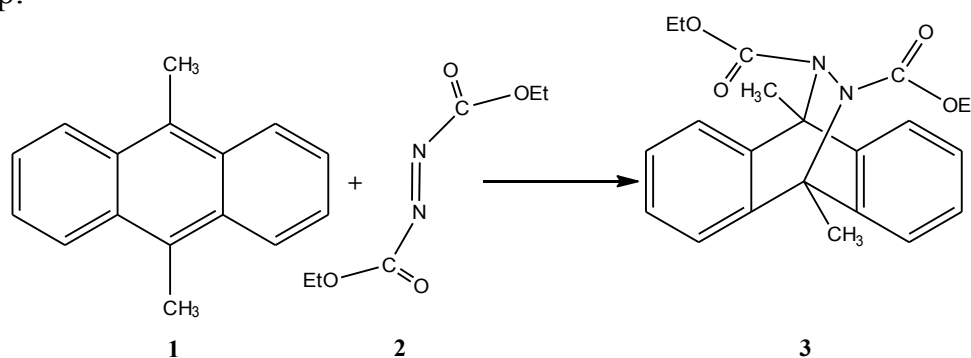
В работе рассмотрено влияние графеновых нанопластин на электрофизические свойства композиционных материалов. В композитах СПП/ГНП диэлектрическая проницаемость практически не зависит от концентрации наполнителя.

Показано, что углеродные нанонаполнители выступают в качестве диэлектрического зонда, позволяющего идентифицировать релаксационные переходы в полимерной матрице.

## Влияние давления на скорость реакции Дильса-Альдера диэтилазодикарбоксилата с 9,10-диметилантраценом.

Потапова Л.Н., Киселёв В.Д., Корнилов Д.А., Кашаева Е.А., Коновалов А.И.  
ФГАОУВПО К(П)ФУ, Казань

Скорость реакции Дильса-Альдера можно повысить при её проведении в условиях высокого гидростатического давления, когда резко увеличиваются константы скорости и равновесия [1]. Сопоставление значений объема активации ( $\Delta V^\ddagger$ ) и объема реакции ( $\Delta V_{\text{р-ции}}$ ) позволяет судить о том, насколько близки структуры переходного состояния и продукта реакции [1,2]. В этой работе впервые изучена скорость реакции диэтилазодикарбоксилата с активным диеном, 9,10-диметилантраценом в широком интервале давлений и температур.



На основе зависимости константы скорости реакции в 1,2-дихлорэтане от внешнего давления были рассчитаны объёмы активации  $\Delta V^\ddagger$  реакции.

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

Объем реакции был определен по изменению плотности реакционной смеси в зависимости от изменения концентрации аддукта.

Реакция была изучена при атмосферном давлении в интервале температур 15-45 °С. Из температурной зависимости константы скорости были определены значения энтальпии и энтропии активации реакции.

1. F. Wurche, F.-G. Klärner, in *High Pressure Chemistry*, Eds R. van Eldik and F.-G. Klärner, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 77.
2. Jenner G., Salem R.B. *Chem. Soc. Perkin Trans. II*. 1990, 1961.

## Влияние растворителя на парциальный мольный объем и энтальпию растворения ферроцена.

*Потапова Л.Н., Киселёв В.Д., Кашаева Е.А., Коновалов А.И.*  
ФГАОУВПО К(П)ФУ, Казань

На протяжении 60 лет интенсивно изучались химические, физические и биофармацевтические свойства ферроцена [1-3]. В рамках наших систематических исследований влияния солей на скорость реакции, парциальные мольные объемы (ПМО) и энтальпии растворения солей в органических растворителях [4-6] в данной работе определены ПМО и теплоты растворения ферроцена в 18 растворителях.

Большая экзотермичность растворов электролитов в *n*-донорных растворителях обычно сопровождается значительной электрострикцией, вплоть до отрицательных значений парциальных мольных объемов.

Плотность растворов определена по данным частоты колебаний вибрирующей трубки плотномера "Anton Paar" DSA 5000M при  $T=25\pm 0.002$  °C.

Парциальные мольные объемы рассчитаны из соотношения:

$$V_{FC}=1000(d_0 \cdot d) / m_A \cdot d_0 \cdot d + M_A / d$$

Энтальпии растворения ферроцена были измерены при 25°C.

Малые различия в энтальпиях растворения и парциальных мольных объемах в ряду растворителей с совершенно разной природой свидетельствуют о полном экранировании катиона  $Fe^{2+}$ , его недоступности для молекул растворителя и об отсутствии специфических и зарядовых взаимодействий между молекулами растворителя и ферроценом.

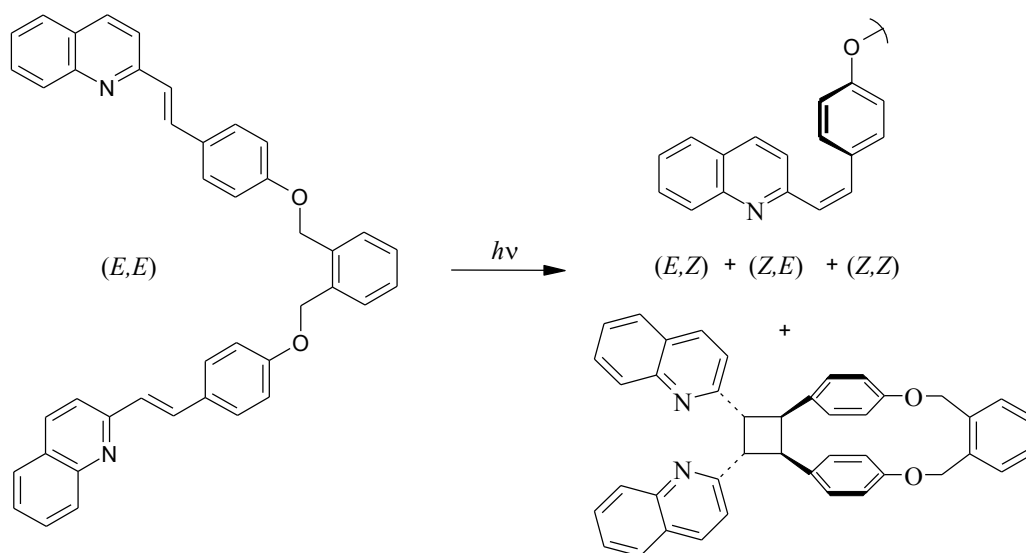
1. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039.
2. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2125.
3. I. P. Beletskaya and V. P. Ananikov, *Organometallics*, 2011, **30**, 5.
4. V. D. Kiselev, E. A. Kashaeva, G. G. Iskhakova, L. N. Potapova and A.I. Konovalov, *J. Phys. Org. Chem.*, 2006, 179.
5. V. D. Kiselev, A. V. Bolotov, A. P. Satonin, I. I. Shakirova, A. D. Averyanova, H. A. Kashaeva and A.I. Konovalov, *J. Phys. Org. Chem.* 2011, **24**, 29.
6. V.D. Kiselev, L. N. Potapova, H. A. Kashaeva, A.I. Konovalov, *Mendeleev Communication*, 2012, **22**, 50.

## Реакции фотоизомеризации и фотоциклоприсоединения в бис-стирилхинолиновой диаде с *o*-ксилиленовым мостиком

Поташова Н.И., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Чащихин О.В.  
ФГБУН ИПХФ РАН

В работе синтезирован и исследован 1,2-бис-(4-[(*E*)-2-хинолин-2-винил]феноксиметил)бензол – бис-стирилхинолиновая диада, в которой два стирилхинолиновых (SQ) фрагмента связаны между собой *o*-ксилиленовым мостиком. Свойства бихромофорной диады исследованы в сравнении со свойствами монокромофорного модельного соединения – 2-(4-метоксистирил)хинолина MeSQ.

Найдено, что при облучении светом с длиной волны 365 нм в диаде протекает реакция фотоизомеризации SQ-фрагментов. Были измерены квантовые выходы транс-цис и цис-транс фотоизомеризации, которые оказались близкими к таковым для модельного MeSQ. В отличие от MeSQ, при более длительном облучении диады наблюдались дальнейшие спектральные изменения, которые были приписаны реакции [2+2] фотоциклоприсоединения с образованием тетразамещенного циклобутана. Продукт реакции был получен при препаративном фотолизе, его структура доказана с помощью комплекса физико-химических методов. Реакции фотоциклоприсоединения способствует предорганизирующее действие *o*-ксилиленовой группы, ориентирующей два SQ-фрагмента в диаде в форме "голова-к-голове".



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00636).

## Синтез лактида в присутствии п-толуолсульфокислоты.

*Похарукова Ю.Е., Яркова А.В., Шкарин А.А., Новиков В.Т.*

ТПУ, г. Томск

В последнее время растет промышленный интерес к биорезорбируемым полимерам, которые находят широкое применение в изделиях медицинского назначения, например, в качестве сырья для изготовления матриц, имплантатов, шин, винтов и других изделий. Одним из таких полимеров является полилактид (ПЛА), который получают через лактид с последующим раскрытием цикла под действием различных катализаторов.

Синтез лактида включает следующие стадии: концентрирование молочной кислоты (МК); процесс олигомеризации молочной кислоты; синтез лактида-сырца; очистка лактида-сырца. Одной из стадий в процессе получения лактида является олигомеризация МК, от которой зависит выход и степень чистоты лактида. Для синтеза олигомера молочной кислоты и лактида используют различные катализаторы, такие как металлы (олово, цинк), оксиды (цинка, сурьмы, алюминия, олова), соли и комплексы металлов, и многие другие. Известно, что п-толуолсульфокислота является активным катализатором, который широко применяется для получения сложных эфиров на основе карбоновых кислот и спиртов. Ранее было показано [1], что при использовании этого катализатора при концентрации 1,5 % при синтезе олигомера молочной кислоты в реакционной колбе наблюдалось образование очень вязкой массы, что в свою очередь привело к значительному снижению выхода лактида-сырца, который представлял собой вещество темного цвета с плохо кристаллической жидкостью. Поэтому представляло интерес исследовать стадии концентрирование МК и процесс олигомеризации на роторно-вакуумном испарителе HeidolphHei-VAR при более низких концентрациях катализатора.

Наибольший выход лактида-сырца был получен при концентрациях пара-толуолсульфокислоты менее 0,3%. При этих же концентрациях катализатора наблюдалось образование более чистого лактида-сырца. Выявлено, что время получения олигомера МК в присутствии этого катализатора сокращается в 4 раза по сравнению с реакцией, катализируемой окисью цинка.

[1] Шкарин А.А., Яркова А.В., Новиков В.Т. Влияние катализаторов на выход лактида // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 310–312.



## Влияние тепловых колебаний и анизотропии энергии дислокации в алюминии на тепловое движение связанных с ними нановключений жидкого свинца

Прокофьев С.И.<sup>1</sup>, Йонсон Э.<sup>2</sup>, Дамен У.<sup>3</sup>

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия
2. Nanoscience Center, NBI, Copenhagen, Denmark
3. NCEM, LBNL, Berkeley, CA, USA

С помощью *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии исследовалось тепловое движение нановключений жидкого Pb, связанных с закрепленными дислокациями, в сплаве Al – 0.65 ат. % Pb. Наблюдения записывались на видео. Путем покадровых измерений определялись координаты точек проекций траекторий теплового движения включений на плоскость изображения.

Анализ траекторий показывает, что включения хаотически осциллируют вблизи дислокации. Это связано с отталкиванием включений друг от друга и от закрепленных концов дислокации, которое обусловлено ее линейным натяжением [1,2]. При этом, средние положения включений на линии дислокации приблизительно эквидистантны.

На Рис. 1 показаны траектории теплового движения четырех включений при 485°C, усредненные по 1 нм или 2 нм интервалам вдоль дислокации (ось z). Так как средние положения включений ассоциируются со средними положениями линии дислокации, с которой они связаны, то их усредненные траектории «визуализируют» фрагменты среднего положения линии дислокации, см. Рис. 1. Прямые точечные линии схематически представляют ненаблюдаемые участки дислокации.

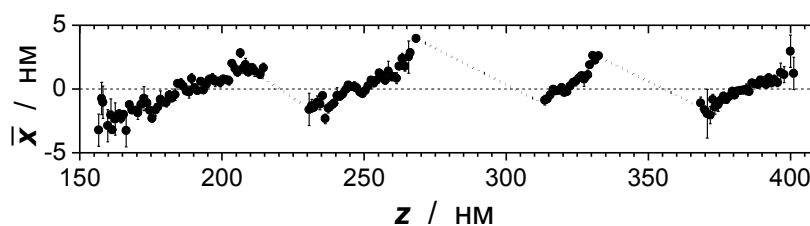


Рис. 1

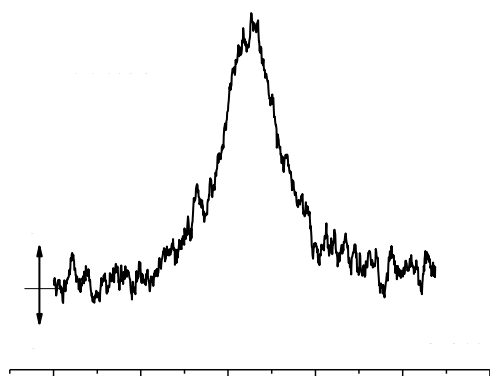
Получающаяся в результате зигзагообразная линия проекции среднего положения дислокации, как мы считаем, связана с влиянием анизотропии энергии и тепловых колебаний дислокации.

1. S. Prokofjev, V. Zhilin, E. Johnson, et al., Def. Diff. Forum 237-240 (2005) 1072.
2. E. Johnson, S. Prokofjev, V. Zhilin, U. Dahmen, Z. Metallk. 96 (2005) 1171.

## Генерация триплетных состояний каротиноидов по механизму синглет-триплетного деления возбуждения

Проскуряков И.И., Кленина И.Б.  
ИФПБ РАН, Пущино

Триплетные состояния каротиноидов (Кар) остаются недостаточно хорошо изученными что, в частности, связано со сложностью их генерации. Образование  $^3\text{Кар}$  путем интеркомбинационной конверсии имеет низкую вероятность, а использование в этих целях триплет-триплетного переноса энергии ограничено выбором молекул-сенситизаторов. Недавно нами было показано, что образование  $^3\text{Кар}$  эффективно происходит в светособирающих комплексах фотосинтезирующих бактерий, где указанные триплетные состояния возникают в процессе синглет-триплетного деления возбуждения с участием молекул бактериохлорофилла при возбуждении в полосу поглощения Кар [1]. Процесс S-T деления обнаружен также в пленках очищенных каротиноидов, полученных высушиванием растворов Кар в



тетрагидрофуране. Процесс, идущий в пленках, отличается от наблюдаемого в пигмент-белковых комплексах. Предшественником  $^3\text{Кар}$  выступает короткоживущий двутриплетный комплекс [ $^3\text{Кар}^3\text{Кар}$ ], который в ряде случаев удается зарегистрировать методом ЭПР высокого временного разрешения. На рисунке представлен спектр такого

комплекса, измеренный в интервале времени 100–120 нс после возбуждающей вспышки света в случае суммарного каротиноида бактерии *Allochrodatum minutissimum*. Детальный анализ временной эволюции сигнала ЭПР подтверждает предположение о его природе.

Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант 12-04-00412а) за финансовую поддержку работы.

[1]. Кленина И.Б., Махнева З.К., Москаленко А.А., Гудков Н.Д., Большаков М.А., Павлова Е.А., Проскуряков И.И. Синглет-триплетное деление возбуждения каротиноидов светособирающих комплексов LH2 пурпурных фототрофных бактерий. *Биохимия*, **79** (2014), с. 310–317

## Диффузия примесей в поверхностном слое твердого тела с гексагональной структурой

*Простнев А.С., Шуб Б.Р., Черныш В.И., Гостева Н.Н.*  
ИХФ РАН, Москва

В данном сообщении представлены результаты теоретического исследования диффузии примесных атомов, инициированной диффузией вакансий в плотном поверхностном слое, на гексагональной поверхностной решетке типа “пчелиные соты”. На этой решетке у каждого узла имеется три ближайших соседа, а элементарная поверхностная ячейка содержит 2 узла. В работе считалось, концентрация вакансий мала, и использовалось оригинальное приближение в методе функций распределения, уже примененное нами для случаев квадратной решетки (4 соседа) [1], и треугольной (6 соседей) [2]. Наличие двух узлов в элементарной ячейке представляет определенные технические трудности, однако качественная картина процесса диффузии здесь не отличается от картины, полученной в вышецитированных работах. При больших временах функция распределения примеси по узлам близка к гауссовой, а среднеквадратичное смещение линейно растет со временем. Коэффициент диффузии примеси обычно представляют в виде произведения коэффициента диффузии вакансий на их концентрацию и на корреляционный фактор  $\eta$ , зависящий только от отношения частот скачков примесного атома к частоте скачков атомов решетки  $p$ . Для рассматриваемого случая решетки типа “пчелиные соты” мы получили простое выражение  $\eta = p/(2p+1)$ .

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований, гранты 12-03-00201 и 14-03-00156.

[1] А.С. Простнев, Б.Р. Шуб, “Хим. физика”, 2011, Т. 30, № 6, С.84.

[2] А.С. Простнев, Б.Р. Шуб, “Хим. физика”, 2009, Т. 28, № 10, С.75.

## Получение водных дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> и анализ их структуры

*Пургина Д.Д., Андреев С.М., Башкатова Е.Н., Хаитов М.Р.*  
ФГБУ ГНЦ Институт иммунологии ФМБА, Москва

Водные нанодисперсии фуллерена (nC<sub>60</sub>) обладают разнообразной биологической активностью и представляют большой интерес для медицины [1], учитывая низкую токсичность фуллерена. Поскольку фуллерен полностью нерастворим в воде, то известные способы получения растворов основаны на его переносе из органического раствора (бензол, толуол) в водную фазу с использованием ультразвуковой обработки, нагревания или очень длительного перемешивания в воде.

Мы открыли, что стабильные водные растворы фуллерена могут быть легко получены путем простого смешивания раствора фуллерена в N-метилпирролидоне (МП) с водой, с последующим исчерпывающим диализом такой смеси против деионизованной воды. Обычно, начальные концентрации получаемых образцов дисперсий C<sub>60</sub> составляют 100-130 мг/л, однако их можно концентрировать в вакууме, и раствор остается прозрачным и стабильным до 850 мг/л. Размеры частиц по данным DLS составляют ~100 нм, заряд -30 mV. УФ-спектры дисперсий содержат пики, характерные для всех водных дисперсий фуллерена, полученных с помощью замены растворителя: 220, 265, 340 и полоса с центром 450 нм. Элементный анализ высушенной дисперсии демонстрировал наличие связанных молекул МП (МП:C<sub>60</sub> ~1:1 моль/моль) и воды (1:5ч10). Электронная микроскопия показала, что высушенные образцы представляют собой агрегаты из крупных частиц, содержащих мелкие частицы (около 20 нм), которые содержат кристаллическую и аморфную фазы. Результаты ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI) говорят о том, что формирование nC<sub>60</sub> сопровождается частичным гидроксигированием молекулы фуллерена. Замена МП на пиридин, при сохранении всех остальных процедур, также приводила к устойчивой водной дисперсии nC<sub>60</sub> с аналогичными спектральными характеристиками. Данный метод пригоден для получения растворов эндофуллеренов (Gd@C<sub>82</sub>), и, по-видимому, более тяжелых фуллеренов.

[1] Башкатова Е.Н., Андреев С.М., Шершакова Н.Н., и др. Изучение модулирующей активности производных фуллерена C<sub>60</sub> на реакцию гиперчувствительности замедленного типа. Физиология и патология иммунной системы, 2012, №2, 17-27.

## Количественная оценка поведения координационных комплексов молекул ненасыщенных липидов с нанокластерами ионов серебра в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии

Пчёлкин В.П., Цыдендамбаев В.Д.  
ИФР РАН, г. Москва

Жидкостная хроматография молекул ненасыщенных ацилсодержащих липидов природного происхождения в виде их координационных комплексов с ионами серебра до сих пор служит надёжным методом фракционирования сложных смесей этих липидов на их отдельные индивидуальные виды. При её проведении всегда наблюдают заметное падение хроматографической подвижности ненасыщенных липидов, что позволяет очень резко увеличить селективность разделения между собой молекул различной ненасыщенности для одного и того же их класса.

Подробный математический анализ имевшихся в нашем распоряжении данных о поведении трёх классов ненасыщенных липидов (свободных диацилглицеринов растительного происхождения, а также сложных фенэтиловых и фенациловых эфиров олеиновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот), последовательно подвергнутых жидкостной хроматографии на одной и той же обращённой фазе как в отсутствие ионов серебра, так и при их наличии, дал возможность выявить некоторые общие закономерности элюирования этих классов липидов и рассчитать их новые параметры. Такие параметры позволяют заранее предсказать порядок элюирования и последовательность фракционирования разных классов ацилсодержащих липидов природного происхождения в средах с нанокластерами серебра.

Рост селективности разделения молекул диацилглицеринов между собой в результате добавления неорганической соли серебра в обращенно-фазовую систему может быть количественно оценён на основании расчётных вариаций их химического потенциала с помощью уравнения:  $\alpha_2/\alpha_1 = \exp(0.4 \times \psi_U)$ , где величины  $\psi_U = p_U - e$  для олеата ( $e = 1$ ), линолеата ( $e = 2$ ) и линолената ( $e = 3$ ) в наших опытах составляли 0, 1.0 и 2.5, соответственно. Для арахидоноата, эйкозапентаеноата и докозагексаеноата в составе молекул их сложных эфиров уровни  $\psi_U$  близки к 3, 4 и 5, а значения  $p_U$  – к 7, 9 и 11, соответственно. Как и в случае свободных диацилглицеринов, в отсутствие в исследуемых липофильных соединениях иных олефиновых связей, кроме находящихся в углеводородных цепях молекул сложных эфиров, величины  $\psi_U$  количественно взаимосвязаны с абсолютным ростом значения селективности разделения разных лигандов:  $\psi_U = 5 \times \ln(\alpha_2/\alpha_1)$ . Весьма вероятно, резкое падение уровней липофильности этерифицированных остатков всех этих ненасыщенных жирных кислот в присутствии триангулярных нанокластеров ионов серебра очень тесно связано с вариациями координационных чисел его отдельных атомов.

## Исследование влияния условий отжига на свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S, полученных методом PVD

Ракитин В.В.<sup>1</sup>, Гапанович М.В.<sup>1</sup>, Седловец Д.М.<sup>2</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>1</sup>

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Четверные соединения меди типа  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) могут выступать в качестве перспективных поглощающих слоев для создания солнечных батарей. Они обладают шириной запрещенной зоны 1,5 эВ и высоким коэффициентом поглощения света ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) [1, 2]. Однако синтез пленок с заданными свойствами является достаточно сложной задачей. В данной работе было исследовано влияние условий отжига на свойства тонких пленок состава Cu-Zn-Sn-S, получаемых методом вакуумного напыления прекурсоров с последующей сульфидацией (PVD).

Получение исходных пленок проводилось методом термического испарения в установке ВУП-5 (остаточное давление  $1 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст.). В качестве прекурсоров использовали интерметаллиды  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и Zn. Отжиг полученных прекурсорных пленок проводился в трехзонной печи при  $T=550^\circ\text{C}$  ( $V_{\text{реактора}}=150 \text{ см}^3$ ) с различным ( $m=5 \div 100 \text{ мг}$ ) количеством серы и малым ( $m \sim 5 \text{ мг}$ ) количеством олова [3]. Время отжига  $t=30$  мин, толщина конечной пленки была  $\sim 1 \text{ мкм}$ .

Методом РФА было установлено, что минимальное содержание примесных фаз характерно образцам CZTS, отожженным с  $m(\text{S})$  до 30 мг. Анализ КР-спектров позволил выявить присутствие незначительного количества примесных фаз ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuS}$  и  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ). Причем с ростом количества серы в реакторе интенсивности всех пиков примесных фаз увеличиваются. Анализ спектров отражения для образцов CZTS, отожженным с  $m(\text{S})$  от 5 до 30 мг, позволил оценить ширину запрещенной зоны. Для однофазных образцов она составила около 1.5 эВ, что согласуется с литературными данными для этого типа соединений. Фоточувствительность пленок доказана методом экспресс-тестирования с применением фотоэлектрохимической ячейки [4].

Было установлено, что зависимость основных характеристик (фототока  $I_{ph}$ , последовательного сопротивления  $R_s$  и шунтирующего сопротивления  $R_{sh}$ ) от содержания серы в реакторе носит немотонный характер.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 13-08-00617 и 14-08-31753.

1. J. Li et al. // Applied Surface Science. 2010. V.258. Iss.17. P.6261-6265.
2. David B. et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011.V. 95. P. 1421–1436.
3. Fairbrother A. et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2013. V.112. P. 97-105.
4. S. M. Pawar et al. // Electrochim. Acta. 2010. V.55. P.4057.

## **Стохастическое представление модели Колемана-Фокса при описании последовательностей стереохимических конфигураций**

*Родин В.М., Ловчиков В.А.*  
ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург

Рассмотрена предложенная Колеманом и Фоксом модель формирования последовательностей стереохимических конфигураций в цепных макромолекулах. Ранее считалось, что данная модель не может быть представлена марковской статистикой любого порядка.

На основании анализа модельных уравнений показано, что они могут быть представлены марковской статистикой и описывают цепной рост примерно с той же точностью, что и классическая модель Маркова второго порядка. Также рассмотрены граничные условия, связанные с частотами перехода друг в друга сольватных состояний и с частотой внедрения мономера, формирующих соотношения последовательностей стереохимических конфигураций.

## **Значение кинетического моделирования реакционной способности концевых радикальных фрагментов растущих макроцепей сополимеров при исследовании их микроструктуры**

*Комендантов А.М., Родин В.М., Ловчиков В.А.*  
ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург

Исследование кинетики элементарных актов роста радикальной сополимеризации имеет самостоятельное значение. В настоящее время получило широкое распространение изучение микроструктуры макроцепей с помощью метода ЯМР высокого разрешения. Он дает уникальную информацию о распределении долей различных последовательностей звеньев. При математическом описании микроструктуры, как правило, используются различные марковские модели, которые отличаются степенью детализации строения концевой фрагмента растущей макромолекулы. Поскольку несимметричные мономеры (имеющие «голову» и «хвост») могут давать два типа присоединения к растущему активному центру, возникает неоднозначность математического описания. Детализация структурной информации с помощью метода ЯМР принципиально не дает возможности определения, какой из возможных двух способов роста цепи осуществлялся в реальности. Это обстоятельство однозначно указывает на необходимость использования данных кинетического моделирования реакционной способности для ответа на этот вопрос.

В работе проведено исследование реакционной способности винилиденфторида при присоединении к различным модельным радикальным активным центрам, позволяющее оценить вероятность влияния

на скорости элементарных актов роста предконцевого звена. Результаты показывают хорошее соответствие с данными исследования микроструктуры макроцепей поливинилиденфторида, полученные методом ЯМР.

### **Влияние структурной организации металлов на активность синергетических катализаторов окисления и гидрирования**

*Николаев С.А., Голубина Е.В., Кротова И.Н., Эзжселенко Д.И., Мажуга А.Г.,  
Рудаковская П.Г.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Эффект синергизма проявляется в росте каталитической активности биметаллической композиции  $M_1-M_2$  в сравнении с суммой активностей  $M_1$  и  $M_2$ . Известны примеры [1], когда активность  $M_1-M_2$  катализаторов в 1000 раз выше активности традиционных, что делает синергетические системы привлекательными для разработки новых каталитических технологий. Очевидно, что эффективность синергетических катализаторов во многом определяется структурной организацией их активных центров.

В настоящем исследовании для синтеза катализаторов с различной иерархией активных компонентов методами ионного обмена и пропитки из водных растворов переходных металлов получали частицы  $M_1$  (Au, Pd) размером 6-10 нм и частицы оксидов  $M_2$  ( $CuO_x$ ,  $CeO_x$ ,  $NiO_x$ ) размером 4-20 нм. Кластеры осаждали на носитель  $Al_2O_3$  совместно ( $M_1+M_2$ ), нанесением  $M_1$  поверх  $M_2$  ( $M_1/M_2$ ) и нанесением  $M_2$  поверх  $M_1$  ( $M_2/M_1$ ). Ниже представлены результаты исследования активности синергетических Au-Ce, Au-Cu, Pd-Ce и Pd-Cu катализаторов окисления CO при 50 - 450 °C и синергетических Au-Ni катализаторов гидрирования ацетилена при 85 °C.

Активность Au-Cu катализаторов окисления монооксида углерода, оцененная по температуре 30 %-ой конверсии CO ( $T_{30}$ ), увеличивается при переходе от Au+ $CuO_x$  ( $T_{30} = 341$  °C) к Au/ $CuO_x$  ( $T_{30} = 234$  °C) и  $CuO_x$ /Au ( $T_{30} = 145$  °C). В Au-Ce системах активность растет при переходе от Au+ $CeO_x$  ( $T_{30} = 317$  °C) к Au/ $CeO_x$  ( $T_{30} = 248$  °C) и  $CeO_x$ /Au ( $T_{30} = 207$  °C). Для Pd-Cu катализаторов активность увеличивается при переходе от Pd+ $CuO_x$  ( $T_{30} = 165$  °C) к Pd/ $CuO_x$  ( $T_{30} = 150$  °C) и  $CuO_x$ /Pd ( $T_{30} = 102$  °C). В Pd-Ce системах активность растет при переходе от Pd+ $CeO_x$  ( $T_{30} = 160$  °C) к Pd/ $CeO_x$  ( $T_{30} = 156$  °C) и  $CeO_x$ /Pd ( $T_{30} = 137$  °C). Для Au-Ni катализаторов селективного гидрирования выявлена следующая зависимость конверсии ацетилена от структурной организации кластеров: Au+NiO (30%), Au/NiO (45%), NiO/Au (99%). Таким образом, данные работы указывают на то, что наибольшую эффективность, как в окислении, так и в гидрировании проявляют синергетические катализаторы, полученные с помощью осаждения на поверхность кластеров Au или Pd оксидов  $CuO_x$ ,  $CeO_x$ ,  $NiO_x$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062).*

[1] H.-L. Jiang, Q. Xu. J., Mater. Chem., 2011, **21**, 13705



## Исследование поверхности синергетического Au-Cu катализатора методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения

Шилина М.И., Николаев С.А., Ростовщикова Т.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

В настоящей работе с помощью методов ионного обмена и пропитки получены катализаторы состава Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Активность катализаторов измерена в окислении СО. Установлено, что температура 30 %-ой конверсии СО равна 270, 260 и 145 °С для Au-, Cu- и Au-Cu систем, соответственно. Полученные данные указывают на то, что в окислении СО на Au-Cu катализаторе наблюдается эффект синергизма. В рамках задачи по идентификации активных центров синергизма проведено исследование катализаторов методом инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения с использованием СО в качестве молекулы-зонда.

В спектрах СО для Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис.1, (1)-(3)), присутствует полоса в области 2200 см<sup>-1</sup>, обусловленная адсорбцией СО на катионах Al<sup>3+</sup>. В спектре СО для Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис.1, (1)) наблюдаются слабые полосы в области 2100 и 2167 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены формированием комплексов Au<sup>0</sup>-СО и Au<sup>n</sup>-СО (1<n<3), соответственно. В спектре СО для CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис.1, (2)) проявляется слабая полоса при 2103 см<sup>-1</sup>, обусловленная физической адсорбцией СО на кластерах меди, и сильная полоса 2142 см<sup>-1</sup>, относящаяся к ν(CO) колебанию в комплексе Cu<sup>+</sup>-СО. Разностный спектр СО, адсорбированного на CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержит интенсивные полосы 2167, 2154 и 2124 см<sup>-1</sup> (Рис.1, (4)), обусловленные адсорбцией СО на атомах Au<sup>n</sup> (1<n<3). Таким образом, модификация золота оксидом меди приводит к формированию в системе CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высокой плотности новых активных центров Au<sup>n</sup> (1<n<3).

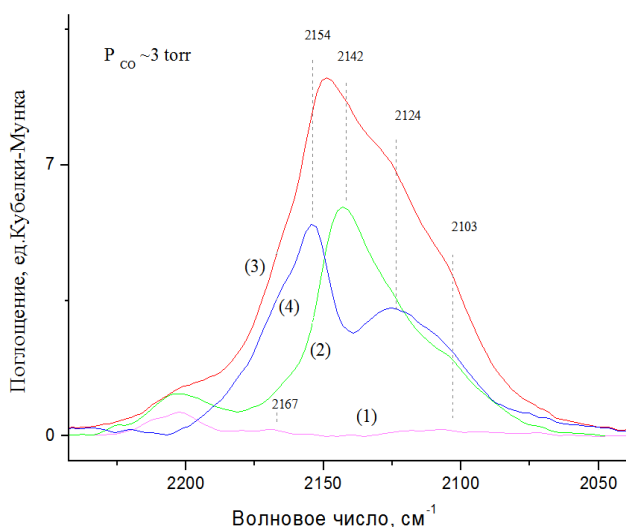


Рис.1. ИК ДО-спектры СО, адсорбированного на:

- (1) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Au=0.7 вес. %);
- (2) CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu=0.3 вес. %);
- (3) CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(4) Разностный спектр  
CuO<sub>x</sub>/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  
CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (грант № МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062, 12-03-00595).

## Квантово-химическое описание комплексов M-L (M = Ni, Pt, Pd; L = H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>)

*Николаев С.А., Безруков Д.С., Скворцов И.А.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Комплексы M-L (M = Ni, Pt, Pd; L = H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>) являются простейшими моделями адсорбции на активном центре M субстратов реакций гидрирования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и окисления CO. В настоящей работе с помощью методов квантовой химии рассчитаны энергии связывания L с M в системах M-L. Для расчетов использовали многореференсные подходы MRCI(+Q) и AQCC), а так же однореференсный подход CCSD(T). В работе использовали релятивистские остовные потенциалы с корреляционно-согласованными четырехкратно валентно расщепленными базисными наборами с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора. Расчеты выполняли в Molpro 2010.1. Основные результаты приведены ниже.

Энергия связи H<sub>2</sub> в комплексах Ni-H<sub>2</sub>, Pt-H<sub>2</sub> и Pd-H<sub>2</sub> равна 25, 32 и 36 ккал/моль, соответственно. Частота колебаний связи H-H понижается в ряду комплексов Ni-H<sub>2</sub>, Pt-H<sub>2</sub>, Pd-H<sub>2</sub>. Полученные данные указывают на ослабление связи H-H в ряду комплексов Ni-H<sub>2</sub>, Pt-H<sub>2</sub>, Pd-H<sub>2</sub> и рост вероятности диссоциативной адсорбции водорода на атомах палладия. Энергия связи C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в комплексах Pt-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Ni-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и Pd-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> равна 50, 62 и 90 ккал/моль, соответственно. Энергия связи C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с атомом Pt, Ni и Pd равна 36, 41 и 70 ккал/моль, соответственно. Данные по комплексам M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> указывают на избирательную адсорбцию ацетиленовых производных на поверхности различных металлов, с одной стороны, и позволяют прогнозировать наиболее высокую скорость реакции гидрирования в катализаторах на основе палладия, с другой стороны.

Энергия связи O<sub>2</sub> в комплексах Ni-O<sub>2</sub>, Pd-O<sub>2</sub> и Pt-O<sub>2</sub> равна 34, 55 и 57 ккал/моль, соответственно, что в первом приближении указывает на рост вероятности диссоциации кислорода на атомах Pd и Pt. В комплексах M-CO изменения энергии связи CO носят несистематический характер, что делает затруднительным оценку процессов адсорбции/активации CO на поверхности выбранных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 14-03-00422).*

# Особенности электронного строения и морфологии синергетических катализаторов на основе Au-Ce, Au-Cu, Pd-Ce, Pd-Cu и Au-Ni

Николаев С.А., Кротова И.Н., Эзжеленко Д.И.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

С помощью ионного обмена и пропитки получены синергетические катализаторы окисления CO на основе осажденных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кластеров Au-Ce, Au-Cu, Pd-Ce и Pd-Cu и синергетические катализаторы гидрирования ацетилена на основе Au-Ni частиц, осажденных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO, ZnO. Поверхность катализаторов исследована с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии XANES и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис.1). Установлено, что наиболее активные центры в Au-Ce, Au-Cu и Au-Ni системах содержат атомы Au ( $n^+$ ) и атомы Au с низким координационным числом. Наиболее активные центры в Pd-Ce и Pd-Cu катализаторах содержат атомы Pd с низким координационным числом.

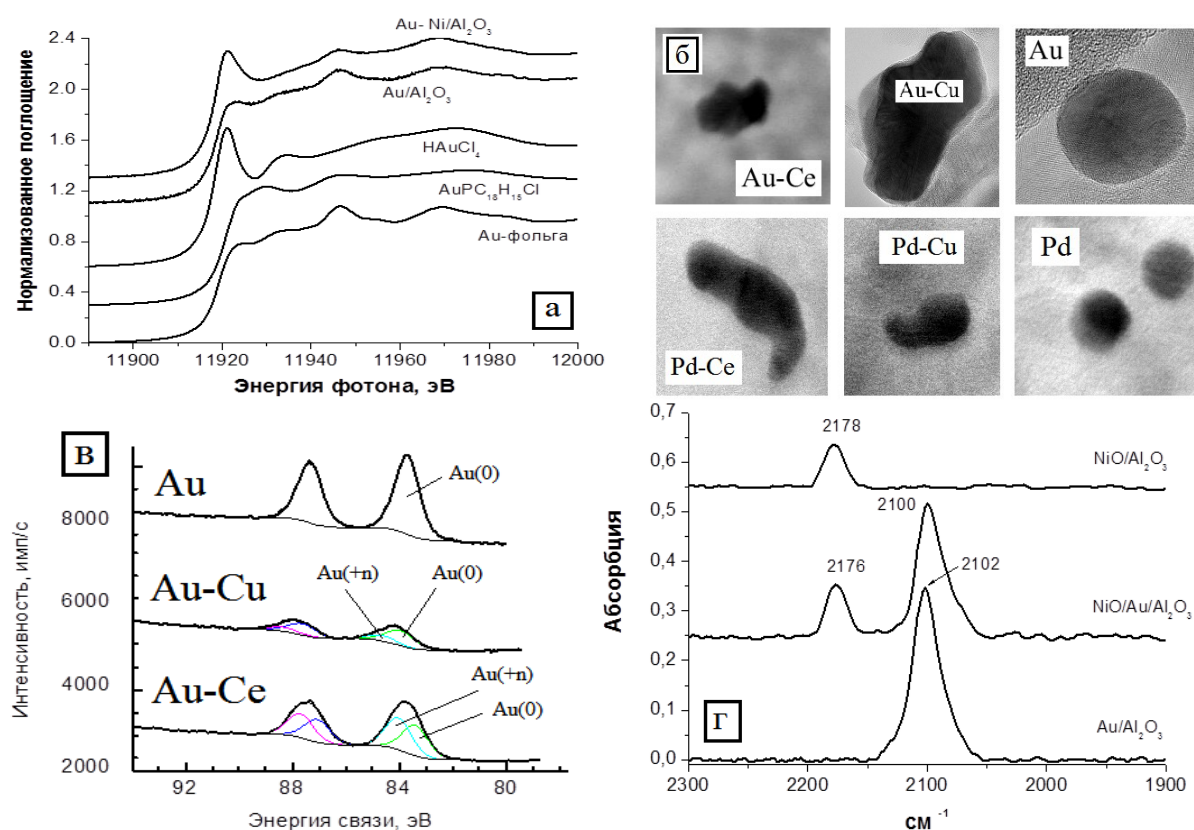


Рис.1 Спектры XANES Au  $L_3$  для Au, Au-Ni катализаторов и эталонных соединений золота (а), микрофотографии ПЭМ для Au-Ce, Au-Cu, Au, Pd-Ce, Pd-Cu образцов (б), спектры РФЭС Au, Au-Cu и Au-Ce образцов (в), ИК-спектры адсорбированного CO для Au, Ni и Au-Au катализаторов (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062).

## Активность кластеров Au и Ni, сформированных методами лазерной электродисперсии, ионного обмена и пропитки, в окислении СО

Николаев С.А.<sup>1</sup>, Ростовщикова Т.Н.<sup>1</sup>, Голубина Е.В.<sup>1</sup>, Локтева Е.С.<sup>1</sup>,  
Кожевин В.М.<sup>2</sup>, Гуревич С.А.<sup>2</sup>, Кротова И.Н.<sup>1</sup>, Эзжеленко Д.И.<sup>1</sup>

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

На примере кластеров Au и Ni размером 2-4 нм, осажденных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью методов лазерного электродиспергирования (ЛЭД), ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) изучено влияние метода синтеза на активность Au, Ni и Au-Ni катализаторов окисления СО [1]. Конверсия СО на катализаторах ЛЭД, ИО и ПР, содержащих 0.01-0.13 вес.% металла приведена на Рис.1. Из Рис.1 видно, что при одной и той же температуре катализаторы, полученные ЛЭД, проявляют более высокую активность в сравнение со своими аналогами, полученными ИО или ПР. Наблюдаемый результат может быть обусловлен тем, что кластеры ЛЭД, формируются напрямую из металла, в то время как кластеры, полученные ИО и ПР могут содержать на своей поверхности остатки прекурсоров и/или продуктов их разложения. Во-вторых, кластеры ЛЭД, осаждаются исключительно на поверхность носителя, в то время как часть металла осаждаемого методом ИО и ПР проникает в поры и становится недостижимой для субстратов реакции. Различия в активности могут быть обусловлены и структурой кластеров: согласно данным электронной микроскопии кластеры ЛЭД имеют аморфное строение, в то время как кластеры, полученные методами ИО и ПР, находятся в виде микрокристаллов.

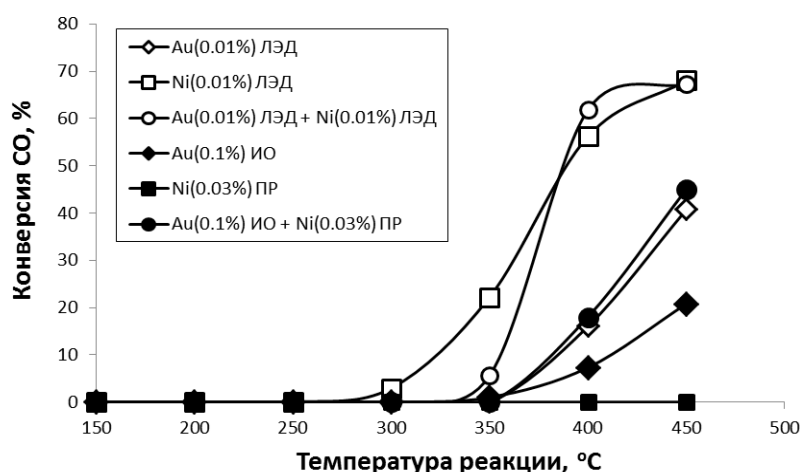


Рис.1. Зависимость конверсии СО от температуры реакции

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № МК-92.2013.3) и РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062).*

[1] T.N. Rostovshchikova et al. Catalysis: Principles, Types and Applications, Editor: Minsuh Song, Nova Science Publishers, New York, 2011, P.P.245-306

## Влияние магнитных наночастиц на фотоэлектрические и фотовольтаические характеристики полимерных композитов

Румянцев Б.М.<sup>1</sup>, Берендяев В.И.<sup>2</sup>, Леонтьев В.Г.<sup>3</sup>, Бычкова А.В.<sup>1</sup>,  
Коварский А.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИБХФ РАН им. Н.М.Эмануэля, Москва

<sup>2</sup>НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

<sup>3</sup>ИМЕТ им. А.А.Байкова, Москва

Обнаружено положительное влияние стабилизированных ПАЭИ магнитных наночастиц Cu-Ni (28% Cu) (размером 5-50 нм), на фотоэлектрическую чувствительность пленок композитов фотопроводящих полимеров (ПИ, ПЭПК) с полиалканэфиримидом (ПАЭИ) и сенсibilизатором-допантом (производным перилендиимида (ППДИ)) с поглощением в области 400-600 нм. Пленки этих композитов являются *p*- (ПИ+ПАЭИ+ППДИ) и *n*- (ПЭПК+ПАЭИ+ППДИ) транспортными слоями полимерных фотовольтаических ячеек на основе *p-n* гетероструктур. Показано, что для *p*-слоев величина эффекта максимальна в синей и красной областях спектра (поглощение ПИ) и минимальна в области сенсibilизации, а для *n*-слоев, наоборот, максимальна в области сенсibilизации и минимальна в синей и красной областях. Предполагается, что эти различия связаны с различием транспортных центров для дырок (донорные фрагменты ПИ в *p*-слоях) и электронов (агрегаты ППДИ в *n*- и *p*-слоях) и механизмов их фотогенерации.

Обнаружено также положительное влияние наночастиц магнетита (со средним размером 17 нм), полученных в коллоидных растворах по методу щелочного осаждения смеси солей Fe(II) и Fe(III) в водной среде [2], на величину фототока короткого замыкания  $J_{кз}$  в фотовольтаических ячейках на основе композитов ПИ с ППДИ в агрегированной форме, образующих объемные *p-n* микрогетеропереходы. Обнаружено изменение темновых характеристик ячеек, которое интерпретируется как существенное снижение шунтирующего сопротивления в эквивалентной схеме ячейки. Шунтирование, вероятно, обусловлено образованием проводящих магнитных линейных агрегатов наночастиц и их цепочек. Создаваемое ими встроенное локальное электрическое поле, наряду с полем *p-n* микрогетеропереходов, способствует эффективному разделению электрон-дырочных пар, что и приводит к росту величины  $J_{кз}$ .

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-00564)

## Влияние рентгеновского излучения в диапазоне доз, используемых при медицинских исследованиях, на самоорганизацию и свойства водных растворов ДНК

*Рыжкина И.С.<sup>а</sup>, Сергеева С.Ю.<sup>а</sup>, Муртазина Л.И.<sup>а</sup>, Мишина О.А.<sup>а</sup>,  
Кадиоров М.К.<sup>а</sup>, Сафиуллин Р.А.<sup>а</sup>, Рыжкин С.А.<sup>б</sup>, Коновалов А.И.<sup>а</sup>*

<sup>а</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

<sup>б</sup> ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздрава России, г. Казань

Ранее нами аналогично [1] показано, что водные растворы низкомолекулярного ДНК *salom sperm* ( $10^{-14}$ – $10$  г/л) представляют собой дисперсные микрогетерогенные системы. В настоящей работе по изучению влияния рентгеновского излучения на самоорганизацию и свойства растворов ДНК, выполненного комплексом физико-химических методов, включающим динамическое светорассеяние (ДСР) и атомно-силовую микроскопию (АСМ), выбраны концентрации  $10^{-3}$  и  $10^{-12}$  г/л, при которых в растворе образуются частицы со средним размером 130 нм, 400 нм и  $\zeta$ -потенциалом -1.4, -4.2 мВ соответственно. Проведены 3 серии экспериментов, в которых смоделированы основные виды медицинских рентгенологических исследований: I) рентгеноскопия (бронхологическое исследование под контролем рентгеновского излучения); II) компьютерная рентгеновская томография (КТ) в трех режимах - череп (1), брюшная полость (2), поясничный отдел (3), и III) цифровая флюорография. Суммарная доза на образец за исследование изменялась от 0.67 (III) до 74.5 мГр (II-3). Сравнительное изучение распределения частиц по размерам (ДСР) и топографии АСМ-изображений, полученных при исследовании растворов обеих концентраций ДНК до и после облучения, свидетельствует о том, что излучение в изученных дозах вызывает за исключением цифровой флюорографии заметные изменения в самоорганизации растворов, степень выраженности которых немонотонно зависит от режимов облучений. Сильное деструктивное влияние на растворы ДНК в концентрации  $10^{-3}$  г/л оказывают такие виды исследований как I (35.9 мГр), II-2(4.4-7.5 мГр). Впервые в высокоразбавленных растворах ДНК ( $10^{-12}$  г/л) методами АС- и оптической микроскопии установлено образование фракталов размером около 350 мкм, теоретически обоснованное в [2], формирующихся после облучения растворов в режиме I и II-1(55.7мГр).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00002), РГНФ (проект 14-16-16002) и Правительства РТ.

### Литература

1. Коновалов А.И., Рыжкина И.С.//Изв. АН. Сер.хим, 2014, №1, 1-14.
2. Лунев И.В., Хамзин А.А., Попов И.И., Овчинников М.Н., Рыжкина И.С., Мишина О.А., Киселева Ю.В., Коновалов А.И.// ДАН, 2014, т.455, №6, 656-660.

## **Бимодальная функция распределения по размерам наночастиц Au, стабилизированных биофлавоноидами**

*Шестаков А.Ф., Голованова С.А., Садков А.П., Левченко Л.А.*  
ИПХФ РАН, Город Черноголовка

Размер НЧ является критической величиной для проявления их каталитических свойств. НЧ золота 1-2 нм обладают максимальной каталитической активностью. Присутствие таких НЧ может быть установлено с помощью метода динамического рассеяния света. Мы использовали этот подход в сочетании с другими методами спектрального анализа и АСМ для изучения систем  $\text{HAuCl}_4$ -биофлавоноид при разных концентрациях золота, в том числе и биомиметическую систему на основе рутина, которая проявляет каталитические свойства по селективному окислению метана до метанола при комнатной температуре.

В качестве объектов исследования выбраны водные растворы с концентрацией  $[\text{Au}] = 4 \cdot 10^{-5}$  М и соотношением Au-рутин 1:5 и Au-таксифолин 1:5, приготовленные при комнатной температуре, а также растворы с концентрацией  $[\text{Au}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$  М и соотношением Au-биофлавоноид 1:1 и 6:1, полученные смешением компонентов при температуре  $90^\circ \text{C}$ . Гистограммы распределения НЧ по размерам указывают на его бимодальный характер для всех исследованных нами систем: мелкие НЧ размером  $\sim 5$ -8 нм и более крупные с размером  $\sim 50$ -80 нм. При этом, несмотря на небольшую вариацию размера этих НЧ с изменением концентрации золота, отношение размера крупных НЧ к размеру мелких НЧ кратно  $\sim 10$ . Этот факт, по-видимому, свидетельствует об одинаковом механизме агрегации НЧ. Присутствие плазмонного пика поглощения 520-550 нм в спектрах всех систем указывает на образование слитного ядра из атомов Au при такой агрегации.

Данные АСМ показывают гетерогенное распределение НЧ золота в системах Au-биофлавоноид. В присутствии рутина, молекула которого содержит дисахаридный остаток, НЧ более однородны по топографии и размерам. Это косвенно указывает на то, что Au-рутин и Au-таксифолин имеют различную лигандную оболочку. В этом случае, если исходить из предположения, что в биомиметической системе Au-рутин нанокластеры золота являются активными центрами окисления метана, становится понятным, почему система Au-таксифолин не проявляет каталитических свойств.

Важным результатом является универсальный характер бимодальной функции НЧ по размерам, не зависящий от концентрации Au, природы биофлавоноида и температуры, что возможно, является следствием наличия только двух стабильных состояний наночастиц в системе, соотношение между которыми может меняться под действием внешних условий.

Работа проводилась при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ №1 в рамках проекта «Механизм анаэробного

окисления метана и его гомологов в биомиметической системе на основе комплексов золота с биофлавоноидами.

### **Сравнение двух хемилюминесцентных моделей для клинического определения антиокислительной активности плазмы крови человека**

*Сажина Н.Н.<sup>1</sup>, Титов В.Н.<sup>2</sup>*

1. ИБХФ РАН, Москва

2. ФГБУ РКНПК, Москва

Определение антиокислительной активности (АОА) плазмы крови человека является важной задачей для медико-биологических исследований, поскольку АОА определяет защитную систему организма для борьбы с окислительным стрессом. Выбор адекватной системы определения АОА имеет значение для правильной оценки результатов в рамках клинической лабораторной диагностики. Хемилюминесцентные (ХЛ) методы определения АОА плазмы крови достаточно чувствительны, оперативны и позволяют непосредственно контролировать кинетику окисления.

Цель работы - сравнительный анализ определения суммарной АОА плазмы крови пациентов с патологией печени при параллельном измерении на двух ХЛ приборах с разными моделями свободнорадикального окисления.

В первой модели использовалась система «гемоглобин (Hb) - (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) – люминол», в которой образование радикалов-инициаторов происходит при взаимодействии Hb и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а люминол играет роль хемилуминогенного субстрата окисления. При взаимодействии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с Hb образуются OH• и радикалы феррилHb (Hb(•<sup>+</sup>)-Fe<sup>4+</sup>=O). Указанные радикалы вызывают одноэлектронное окисление люминола, образование эндопероксида люминола LO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 3-аминофталата дианиона в возбужденном состоянии (AP<sup>2-</sup>)<sup>\*</sup> и высвечивание кванта света hν. Во второй модели инициирование окисления люминола происходит при термическом распаде азо-соединения R-N=N-R (АБАП), в результате которого в присутствии кислорода образуется ROO•-радикал, O<sub>2</sub><sup>-</sup>-радикал и далее LO<sub>2</sub><sup>2-</sup> и (AP<sup>2-</sup>)<sup>\*</sup>, как в первой модели. Пробы плазмы крови больных с патологией печени (цирроз печени, новообразования и др.) вместе с результатами клинических анализов были переданы для исследования Институтом клинической кардиологии, входящем в РКНПК.

Сравнительный анализ суммарной АОА плазмы крови больных с патологией печени выявил низкий уровень корреляции (r=0,798), что связано, главным образом, с влиянием некоторых компонентов плазмы крови (особенно белков) на процесс инициирования. В большей мере это проявляется в модели с «Hb-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>». Расхождение значительней для больных с аномально высоким содержанием некоторых составляющих плазмы крови (особенно билирубина). Поэтому, более предпочтительной для определения АОА в клинике можно считать ХЛ модель с АБАП-инициатором.



## Фотопроцессы в димерных комплексах мезо-алкилкарбоцианиновых красителей с кукурбит[7]урилом

Сазонов С.К., Захарова Г.В., Авакян В.Г., Громов С.П., Чибисов А.К.  
ЦФ РАН, Москва

Молекулы 3,3'-диэтил-5,5'-дихлор-9-этилтиакарбоцианин *n*-толуолсульфоната (КР) образуют нефлуоресцирующие димеры в водных растворах, проявляющие способность к интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. В присутствии кукурбит[7]урила (КБ7) и катионов щелочных металлов или аммония образуются димерные комплексы (КР@КБ7)<sub>2</sub>, обнаруживающие при комнатной температуре в воздушнонасыщенных растворах фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию (тип E) [1] (Рис. 1). С помощью квантово-химических расчетов предложена структура димерных комплексов красителей с кукурбит[7]урилом (Рис. 2).

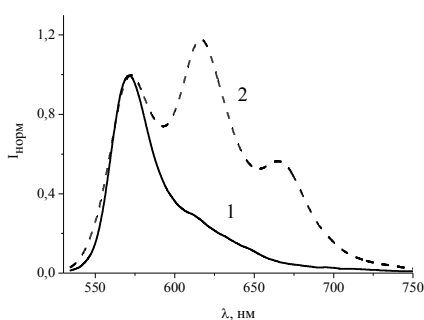


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции КР в отсутствие (1) и в присутствии (2)  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л КБ(7). Спектр 1- мономеры. Спектр 2- димеры.

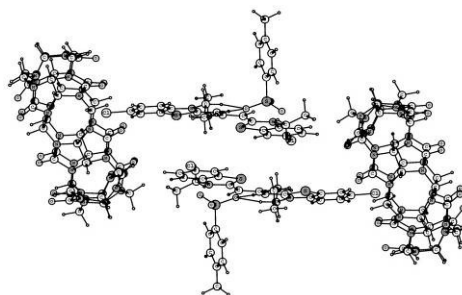


Рис.2. Структура димерного комплекса(КР@КБ7)<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00107а, № 12-03-00491а).

1. Г.В. Захарова, Д.А. Жижимов, В.Г. Авакян, С.К. Сазонов, С.П. Громов, А.К. Чибисов, Химия высоких энергий, 2014, Т. 48, № 2, С. 104-108.

## Адсорбция молекулярного аммиака на нанокластерах платины и титана

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

Средствами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии изучены процессы взаимодействия единичных молекул аммиака с нанокластерами платины и титана.

В ходе эксперимента были установлены механизмы взаимодействия молекул аммиака с нанокластерами платины и титана находящимися на острие зонда СТМ.

Для нанокластера платины было показано, что при комнатной температуре происходит адсорбция молекул аммиака. Установлен коэффициент адсорбции для аммиака на нанокластере платины – 0,022. Время жизни адсорбционного комплекса на нанокластере платины составляет порядка 120 с. При этом зафиксированы два состояния комплекса, отличные по строению и электронной структуре, с соответствующими временами жизни порядка 30 с и 90 с. Оценена энергия адсорбции по Френкелю, лежащая в диапазоне 0,75 – 0,86 эВ

При взаимодействии аммиака с нанокластером титана при комнатной температуре возникновение ярко выраженных изменений вольтамперных характеристик туннельного контакта, и, следовательно, электронной структуры нанокластера наблюдалось на временах порядка 400 с, что в условиях эксперимента позволяет оценить коэффициент адсорбции аммиака как  $1,8 \cdot 10^{-4}$ .

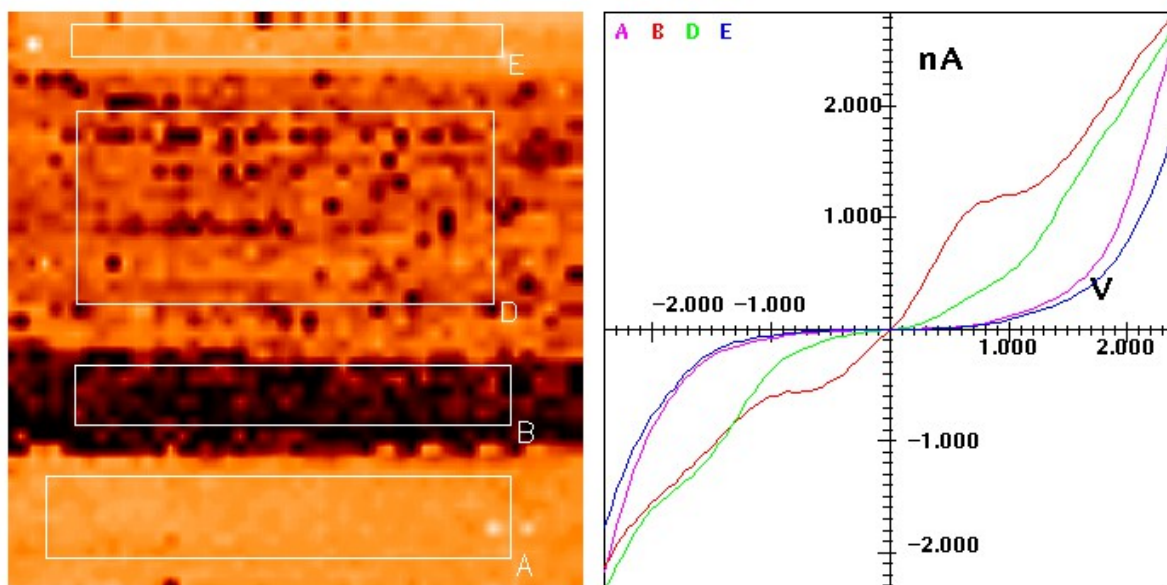


Рис.1. Изменение ВАХ туннельного контакта системы в процессе экспонирования наночастицы платины в аммиаке.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-00176, 13-03-00391, 14-03-31068, 14-03-00156.

## Хемилюминесценция биологически важных молекул: фармакологически перспективные пероксиды и синглетный кислород

*Сафаров Ф.Э., Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Шумаев В.Ю.*

ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа

Исследование био- и хемилюминесценции (ХЛ) - одно из ключевых направлений химии возбужденных состояний, что обусловлено и фундаментальными аспектами, и возможностями практических приложений.

Настоящая работа посвящена исследованию различных аспектов хемилюминесценции, возникающей в реакциях синглетного кислорода, а также в реакциях новых классов энергонасыщенных пероксидов – биологически активных 1,2,4-триоксоланов и 1,2,4,5-тетраоксанов.

Помимо важных фундаментальных аспектов, исследование ХЛ  $^1\text{O}_2$  [1] открывает широкие перспективы практического использования, в частности - создания чувствительных ХЛ проб, основанных на ярких реакциях с участием  $^1\text{O}_2$  и органических субстратов. Нами исследована ХЛ в при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина в присутствии  $\beta$ -дикетонатных комплексов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , обладающих яркой, хорошо разрешимой люминесценцией, охватывающей широкий спектральный диапазон: от видимой, до ближней ИК-области. Установлен спектральный состав свечения, идентифицированы эмиттеры ХЛ, определены хемилюминесцентные характеристики реакций. Предложена ХЛ методика определения  $^1\text{O}_2$  в химических системах, основанная на специфическом свечении  $\text{Ln}^{3+}$ .

В нашей работе также сообщается об обнаружении ХЛ в реакциях 1,2,4-триоксоланов и 1,2,4,5-тетраоксанов - новых классов антималярийных лекарственных препаратов на основе пероксисоединений, а также о возможности применения этих реакций в аналитических целях [2,3]. Показано, что предел обнаружения мостиковых тетраоксанов методом ХЛ составляет  $1 \cdot 10^{-12}$  моль.

Методами квантовой химии [B3LYP/6-311+G(d,p)] локализованы основные стадии распада тетраоксанов различного строения в присутствии двухвалентного железа. Предложен механизм генерации электроно-возбужденных состояний в реакциях тетраоксанов с соединениями  $\text{Fe}^{2+}$ .

1. Adam W., Kazakov D.V., Kazakov V.P., Chem. Rev., 2005, 105, 3371-3387; 2. Kazakov D.V., Timerbaev A.R., Safarov F.E., Nazirov T.I., Kazakova O.B., et. al., RSC Adv., 2012, 2, 107-110; 3. Казаков Д.В., Овчинников М.Ю., Сафаров Ф.Э., Тимербаев А.Р., Изв. Ак. наук. Сер. хим., 2011, 364-366.

Работа поддержана РФФИ № 14-03-31986.

## **Молекулярные основы биологической активности и фармакологических свойств противовирусного препарата «Панавир»**

*Сафронов Д.Ю.<sup>1</sup>, Стовбун С.В.<sup>1</sup>, Яковенко Л.В.<sup>2</sup>*

1. ИХФ РАН, Москва

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва

В последние годы полисахариды растительного происхождения привлекают внимание исследователей в связи с подтверждающимися данными об их биологической активности и фармакологическом действии. Данные о механизмах действия таких лекарств весьма противоречивы.

К препаратам полисахаридной природы с подтвержденным противовирусным эффектом относится отечественный препарат «Панавир». Панавир обладает широким спектром противовирусной активности в сочетании с очень низкой токсичностью. Кроме того, он оказывает иммуномодулирующий эффект, повышает неспецифическую резистентность организма к различным инфекциям, обладает противовоспалительным и анальгетическим действием. При предварительном введении Панавир повышает также резистентность организма к токсическим веществам, то есть является антидотом.

Предложена простая физико-химическая модель наночастицы Панавира. Проведен анализ физико-химических механизмов взаимодействия частиц Панавира с клеточной мембраной, которые позволяют качественно объяснить его биологическую активность и фармакологические свойства.

Панавир представляет собой высокомолекулярный полисахарид со сшитыми гексозными полимерами. Частицы Панавира имеют сферическую форму и представляет собой практически монодисперсную систему частиц со средним диаметром 250 нм (от 140 нм до 350 нм по результатам измерения различными методами) и молекулярной массой не менее  $3 \times 10^9$  Да, практически не обладающих механической упругостью.

Механизм действия Панавира является универсальным и не обусловлен связыванием частиц с какими-либо специфическими рецепторами. При контакте с клеточной мембраной частица Панавира приводит к конформационным изменениям мембраны и реорганизации цитоскелета клетки, механически активируя клетки иммунной системы. Отсутствие механической упругости частиц Панавира, обуславливает неразрушающее механическое воздействие на цитоскелет и отличает их от других биологически активных частиц, имеющих близкий размер и заряд, но характеризующиеся значительно большей токсичностью.

Все эффекты Панавира не требуют связывания его частиц с какими бы то ни было супрамолекулярными хиральными рецепторами, при этом важнейшей отличительной чертой частиц панавира является отсутствие у них упругости.

## Статистическое моделирование наночастиц некоторых металлов в области перехода от структуры с пятиосевой симметрией к кристаллической структуре.

*Мышлявцев А.В., Свалова А.И., Стищенко П.В.*  
ОмГТУ, Омск

Обзор работ, в которых методами компьютерного моделирования, изучались наночастицы различных типов, показывает, что большой интерес представляет их форма в состоянии термодинамического равновесия, в значительной степени определяющая их особые свойства.

Проводилось моделирование наночастицы 8 металлов Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au в области перехода от структуры с пятиосевой симметрией к кристаллической структуре методом Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса. Использовался не аддитивный эмпирический потенциал.

Моделирование проводилось в раках решеточной модели с радиусом отсечки ограниченным 5-ой координационной сферой.

Применялся алгоритм Метрополиса с рядом модификаций направленных на ускорение достижения равновесного состояния и вычисления энергии [1].

Интервал был выбран на основании результатов работы [2], в которой было показано, что именно в этом интервале лежит порог перехода от структур с пятиосевой симметрией к гранецентрированной кубической кристаллической решетке.

При моделировании значение энергии быстро достигает своего минимума и большую часть процесса остается на плато, что говорит о достижении минимума энергии и достаточности выполненного количества монте-карловских шагов. Построено аналитическое приближение зависимостей средней энергии атома от размера частиц.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №16.2413.2014/К.

1. Мышлявцев А. В. Модификация алгоритма Метрополиса для моделирования металлических наночастиц / А. В. Мышлявцев, П. В. Стищенко // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. – 2012. – № 1 (107). – С. 21-25.

2. Myshlavl'tsev A.V., Stishenko P.V. Relative stability of icosahedral and cuboctahedral metallic nanoparticles // Adsorption. 2013, Vol. 19, Iss. 2-4, pp. 795-801.

## Адсорбция кукурбит[5]урилла на межфазной границе электрод/электролит

*Свиридова Л.Н., Стенина Е.В., Стенин В.Ф.*  
МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована структура межфазной границы электрод/электролит в присутствии кукурбит[5]урилла ( $C_6H_6N_4O_2$ )<sub>5</sub> (CB5) в водных растворах 0.1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные *C, E*- зависимости (*C* - дифференциальная емкость, *E* – потенциал электрода) свидетельствуют о высокой поверхностной активности адсорбата ( широкая область потенциалов адсорбции и достижение предельного заполнения поверхности при очень низких ( $10^{-6}$  М) концентрациях CB5) и о происходящей в адсорбционном слое структурной перестройке при переходе от отрицательных к положительным зарядам поверхности электрода. С катионом Na<sup>+</sup> CB5 образует комплекс состава 1:1, константа устойчивости которого  $\lg K_s = 1.85$ . На основе метода регрессионного анализа рассчитаны адсорбционные характеристики CB5 с использованием массива экспериментальных данных, относящихся к отрицательным (I) и положительным (II) зарядам электрода. Полученные данные свидетельствуют, что адсорбционные слои, формирующиеся в областях I и II, имеют существенно различные свойства. На положительно заряженной поверхности электрода адсорбционный слой состоит из нейтральных молекул CB5, ориентированных карбонильными группами к поверхности металла. Его формированию предшествует диссоциация присутствующего в растворе комплекса CB5 с катионом Na<sup>+</sup>. При отрицательных зарядах на электроде адсорбируются именно те положительно заряженные комплексные частицы, которые находятся в растворе и не претерпевают никаких превращений при адсорбции. Величины максимальной адсорбции  $\Gamma_m$  свидетельствуют об образовании бислойного (область I) и монослойного (область II) адсорбционного слоя. Бислойный адсорбционный слой может формироваться в результате одновременного связывания за счет ион-дипольного взаимодействия катиона Na<sup>+</sup> с кислородными порталами двух кавитандов CB5, один из которых непосредственно находится на поверхности электрода, а другой ориентирован в сторону раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ( грант 14-03-00706)

## Поиск простых модельных систем для оценки влияния рентгеновского излучения на биологические объекты

Рыжкина И.С.<sup>а</sup>, Сергеева С.Ю.<sup>а</sup>, Муртазина Л.И.<sup>а</sup>, Маргулис А.Б.<sup>б</sup>,  
Рыжкин С.А.<sup>в</sup>

<sup>а</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

<sup>б</sup>КП(Ф)У, г.Казань

<sup>в</sup>ГБОУ ВПО Казанский ГМУ Минздрава России, г. Казань

Разработка модельных систем для установления степени радиационной безопасности при выполнении медицинских рентгенодиагностических процедур является актуальной задачей, так как медицинское облучение - одно из основных видов облучения населения, значительно превышающее дозы от других техногенных источников. В качестве модельных систем выбраны культуры тестерных штаммов грамотрицательных (*Salmonella typhimurium*) и грамположительных (*Staphylococcus aureus*) бактерий (оценка генотоксичности и мутагенности ионизирующей радиации по отношению к тестерным микроорганизмам, тест Эймса) и растворы низкомолекулярной ДНК *salom sperm* в двух концентрациях  $10^{-3}$  и  $10^{-12}$  г/л, (оценка радиационного повреждения структур методами динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии). В экспериментах, моделирующих основные виды медицинских рентгенологических исследований (рентгеноскопия, компьютерная рентгеновская томография и флюорография) одновременно облучались культуры бактерий и растворы ДНК. Суммарная доза на образец за исследование изменялась от 0.67 до 74.5 мГр. Установлено, что рентгеновская диагностика за исключением процедур, выполняемых на цифровых малодозовых аппаратах, оказывает токсическое и слабое мутагенное воздействие на бактерии и деструктурирующее влияние на исследованные растворы ДНК, по степени выраженности немонотонно зависящие от доз. Добавление в питательную среду для инкубации бактерий и в растворы ДНК растворов радиопротектора в концентрациях  $10^{-3}$  и  $10^{-12}$  г/л (соотношение ДНК:радиопротектор 1:1) устраняет отрицательные воздействия рентгеновского излучения на бактерии и растворы ДНК. Полученные взаимосогласованные результаты биологических и физико-химических исследований позволяют считать, что предложенные подходы могут быть использованы для создания модельных систем для оценки степени радиационной опасности медицинских рентгенологических процедур. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00002), РГНФ (проект 14-16-16002) и Правительства РТ.

## Влияние среды на формирование оксидной структуры Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Сименцова И.И.<sup>1</sup>, Хасин А.А.<sup>1,2</sup>, Шмаков А.Н.<sup>1,2</sup>, Черепанова С.В.<sup>1,2</sup>

1. Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Методами термического анализа с использованием масс-спектрометра и РФА *in situ* с использованием синхротронного излучения (СИ) исследовано влияние присутствия NO на процессы формирования оксида кобальта из гидротальцитов кобальта-алюминия различного анионного состава. Гидроталькиты Co-Al получали нанесением осаждением кобальта на  $\delta$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях гидролиза мочевины и методом соосаждения кобальта и алюминия из растворов их азотнокислых солей.

Показано, что в двойных слоистых гидроксидах Co-Al, полученных в условиях гидролиза мочевины, присутствует большое количество нитратных групп. Мольное соотношение NO<sub>3</sub>:CO<sub>3</sub> в них составляет 0,20-8,40. Соосажденные образцы не содержат заметного количества нитратных групп [1].

Термическое разложение полученных гидротальцитов проводили в среде инертного газа и инертного газа, содержащего 3% вес. NO. Независимо от среды обработки трансформация структуры образцов протекает в 2 этапа. На первом – этапе гидроксирования, в области температур до 200°C – структура гидроталькита сохраняется. Удаление NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-анионов протекает преимущественно на втором этапе, при этом удаление NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-анионов протекает раньше, чем CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-анионов.

Формирование шпинелеподобной структуры совместных оксидов Co-Al наблюдается при T~250-270°C в случае образцов прокаленных в потоке инертного газа и при более низких температурах ~220-240°C для образцов прокаленных в среде с NO. Среда обработки заметно влияет на степень кристаллизации шпинелеподобной структуры Co-Al оксидов. Присутствие NO в газовой фазе ускоряет процесс рекристаллизации структуры образцов, оказывая положительное влияние на степень упорядоченности образующейся оксидной фазы.

Литература:

[1] И.И. Сименцова, А.А. Хасин, Г.А. Филоненко, Г.К. Чермашенцева, О.А. Булавченко, С.В. Черепанова, Т.М. Юрьева. “Анионный состав соединений-предшественников алюмокобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша“, *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2011, № 9, с. 1796-1803



## Экспериментальное исследование и моделирование суперпозиции полярных эффектов при окислении непредельных соединений

Сирик А.В.<sup>1</sup>, Леднев С.Н.<sup>2</sup>, Плисс Е.М.<sup>2</sup>, Русаков А.И.<sup>2</sup>, Лошадкин Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ЯФ ФТИАН РАН, г. Ярославль

<sup>2</sup>ЯрГУ, г. Ярославль

<sup>3</sup>ЯГТУ, г. Ярославль

Установление детального механизма радикальных реакций окисления в биохимических нанореакторах с участием моделирующих клеточные мембраны природных ПАВ (фосфолипидов) осложняется наличием суперпозиции полярных эффектов [1]. Это проявляется в изменении кинетических характеристик отдельных стадий и определяет направление реакций в биологических нанореакторах [1]. Трактовка реакций в нанореакторах первоначально должна основываться на моделях взаимодействия в континуальных системах, позволяющих пренебречь размерными эффектами нанохимии. В работе сделана попытка разделения влияния полярных эффектов на реакции продолжения и обрыва цепей окисления непредельных соединений, моделирующих фрагменты липидных мембран. Газометрическими методами (микроволнометрия, биологический кислородный монитор) и методом ЭПР получен массив констант скоростей реакций:  $RO_2^{\bullet}+RH\rightarrow ROOH+R^{\bullet}$ ,  $RO_2^{\bullet}+\text{>C=C<}\rightarrow \rightarrow ROOR^{\bullet}$ ,  $RO_2^{\bullet}+RO_2^{\bullet}\rightarrow \text{продукты}$ ,  $RO_2^{\bullet}+InH\rightarrow ROOH+In^{\bullet}$ ,  $RO_2^{\bullet}+In^{\bullet}\rightarrow \rightarrow \text{продукт}$  ( $InH$  – фенолы, ароматические амины или гидроксилламины, а  $In^{\bullet}$  – соответствующие радикалы). Константы равновесия образующихся комплексов измерены кинетически и спектрально (методы ИКС и ЯМР). Квантово-химический анализ (DFT/B3LYP) в комбинации с кинетическим компьютерным моделированием позволил предположить, что в зависимости от полярности растворителя и субстрата электростатические эффекты доминируют в реакциях продолжения цепей, а константы скорости линейного обрыва отражают суммарное влияние специфической и неспецифической сольватации. При этом влияние того или иного эффекта проанализировано методом трех пересекающихся парабол [2].

1. Плисс Е.М., Русаков А.И., Мендкович А.С., Сирик А.В. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц. – М.: Мир, 2012. – 251 с.
2. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 333.

*Результаты получены в рамках выполнения базовой части Госзадания Минобрнауки (код проекта 1780), при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00131) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» ЯрГУ им. П.Г. Демидова.*

## Теоретическое исследование молекулы ThO для поиска электрического дипольного момента электрона.

Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>, Петров А.Н.<sup>1,2</sup>, Титов А.В.<sup>1,2</sup>

1. Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург
2. Петербургский институт ядерной физики, Гатчина

Эксперименты по поиску электрического дипольного момента электрона (*e*ЭДМ) являются одним из наиболее перспективных способов проверки Стандартной модели электрослабых взаимодействий и её расширений. Как было показано в 70х годах подобные эксперименты могут быть выполнены на молекулах, содержащих атомы тяжёлых элементов. Такие системы очень перспективны, т.к. в них достигаются чрезвычайно сильные эффективные электрические поля, действующие на *e*ЭДМ, которые могут привести к измеримому энергетическому сдвигу. Однако величина этого поля, требуемая для интерпретации эксперимента в терминах *e*ЭДМ, может быть получена только на основе теоретических расчётов.

В докладе обсуждаются выполненные нами квантово-химические расчёты величины эффективного электрического поля, константы псевдоскалярно-скалярного электрон-ядерного взаимодействия, эффекта ядерного магнитного квадрупольного момента, спектроскопических и других характеристик метастабильного  $^3\Delta_1$  состояния молекулы ThO [1]. В работе экспериментаторов [2] установлено ограничение на частоту прецессии магнитного момента молекулы ThO, находящейся во внешнем электрическом поле. Отношение экспериментальной и нашей теоретической величины дало новое ограничение на *e*ЭДМ:  $<8.7 \cdot 10^{-29}$  е·см. Замечательное совместное достижение данных работ состоит в том, что полученное ограничение более чем на порядок превосходит ранее полученные ограничения на молекуле YbF и атоме Tl. *Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НИР из средств СПбГУ, грант № 0.38.652.2013, гранта президента Российской Федерации № 5877.2014.2, а также гранта РФФИ № 13-02-01406а.*

### Литература

1. L.V. Skripnikov, A.N. Petrov, A.V. Titov, J. Chem. Phys. 139, 221103 (2013)
2. J. ACME collaboration: Baron, et. al., Science 343, 269 (2014)

## Состояние окисления частиц нанесенной Pt при взаимодействии модельных NSR катализаторов с NO<sub>2</sub>

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Назимов Д.А., Токтарев А.В., Бухтияров В.И.  
ИК СО РАН, Новосибирск

Активность нанесенных платиновых катализаторов существенно зависит от химического состояния платины. Характерным примером является функционирование катализаторов поглощения-восстановления (NSR), служащих для очистки выхлопных автомобильных газов от оксидов азота. В частности, платина отвечает за одну из ключевых реакций в процессе поглощения NO<sub>x</sub> – окисление содержащегося в выхлопном газе NO в NO<sub>2</sub>; при этом каталитической активностью в данной реакции обладает металлическая платина, тогда как оксиды платины – неактивны. Ранее нами было исследовано взаимодействие NO<sub>x</sub> (смесь NO и O<sub>2</sub>) с модельными катализаторами Pt/SiO<sub>2</sub> и показано, как при этом меняется степень окисления платины в зависимости от размера частиц Pt [1, 2].

В настоящей работе исследовано взаимодействие модельных NSR катализаторов состава Pt-BaO/TiO<sub>2</sub>, Pt-BaO/ZrO<sub>2</sub> и Pt-BaO/Ti<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.65</sub>O<sub>2</sub> с NO<sub>2</sub>. Образцы катализаторов представляли собой тонкие пленки носителя (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ti<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.65</sub>O<sub>2</sub>) на подложке из сплава FeCrAlloy с напыленными на их поверхность BaO и Pt. Химический состав поверхности катализаторов и состояние окисления платины определяли методом РФЭС.

На начальном этапе взаимодействия диссоциация NO<sub>2</sub> на поверхности модельных катализаторов приводит к растворению атомов кислорода в объеме частиц нанесенной платины. В дальнейшем идет образование частиц оксида платины, близкого по спектральным характеристикам к PtO<sub>2</sub>. Было установлено, что склонность частиц платины к окислению уменьшается с увеличением размера частиц. Было также показано, что способность частиц нанесенной платины переходить в окисленное состояние зависит от природы носителя и уменьшается в ряду TiO<sub>2</sub> > Ti<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.65</sub>O<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>. Проанализирована зависимость эффективности поглощения NO<sub>x</sub> в виде поверхностных нитрита и нитрата бария от состояния окисления нанесенной платины.

Выполнение работы финансировалось Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

1. М.Ю. Смирнов, Е.И. Вовк, А.В. Калинин, А.В. Пашис, В.И. Бухтияров. Кинетика и катализ, 2012, т. 53, № 1, с. 120–127.
2. M.Yu. Smirnov, A.V. Kalinkin, E.I. Vovk, A.M. Sorokin, V.I. Bukhtiyarov. XIth European Congress on Catalysis. Lyon, 2013, S5-T2-OR-04.

## **Влияние состава реакционной среды и природы носителя на термическую стабильность наночастиц золота на поверхности оксидов**

*Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Калинин А.В., Герасимов Е.Ю., Бухтияров В.И.*  
ИК СО РАН, Новосибирск

Наночастицы Au (< 5 нм), на поверхности оксидов и других носителей демонстрируют высокую каталитическую активность в окислении СО и других реакциях. В то же время даже умеренный нагрев Au-катализаторов в контакте с реакционной средой вызывает спекание наночастиц золота в частицы более крупного размера, что приводит к потере активности. В рамках проведения цикла исследований по взаимодействию газовой реакционной среды с модельными нанесенными металлическими катализаторами в настоящей работе с использованием методов РФЭС и ПЭМ изучена термическая стабильность частиц золота, нанесенных на два оксида, различающихся химическими свойствами – невосстанавливаемый оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и восстанавливаемый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Образцы модельных катализаторов Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для исследования методом РФЭС приготовлены в виде тонких пленок оксидного носителя (толщина ~ 100 Å) на Ta-пластинке с частицами Au, напыленными в вакууме на поверхность носителя. Для ПЭМ исследований подложками выступали углеродные пленки, обычно используемые в микроскопии. Образцы помещали в камеру подготовки РФЭ-спектрометра и нагревали в интервале от комнатной температуры до 800°C в вакууме или в среде  $\text{O}_2$ , СО,  $\text{CO}+\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 10-20 мбар.

Сравнительный анализ результатов РФЭС и ПЭМ, полученных для Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до и после обработки в одинаковых условиях в смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$ , установил, что уменьшение интенсивности РФЭ-линии Au4f обусловлено увеличением размера частиц Au. На этом основании изменение интенсивности линии Au4f было использовано для изучения термической стабильности частиц Au при их взаимодействии с реакционной средой. Обнаружена чрезвычайно высокая стабильность частиц, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , – спекание происходило при температурах > 600°C, и при этом температура спекания не сильно зависела от химического состава реакционной среды. Термическая стабильность частиц Au, нанесенных на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  существенно ниже: увеличение размера частиц наблюдается в интервале температур 150-400°C, при этом среда оказывает сильное влияние на температуру спекания.

Обсуждаются возможные причины различного поведения наночастиц Au на оксидных носителях с различной химической природой.

Выполнение работы финансировалось Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

## Исследование фотохромных и флуоресцентных свойств диарилэтенов и хроменов, содержащих производные диметиланилина

Смоленцев А.Б.<sup>1</sup>, Глебов Е.М.<sup>1,2</sup>, Королев В.В.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>3</sup>

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИНЭОС РАН, Москва

Макроскопические свойства материалов можно модулировать с помощью света за счет обратимой фототрансформации между двумя изомерными формами, происходящей в фотохромных системах. В частности, фотохимические превращения фотохромных соединений можно использовать для переключения флуоресценции молекул под действием света. Соединения с фотоуправляемой флуоресценцией перспективны для применения в таких областях как технологии обработки изображения, визуализация в биологических системах, 3D оптические носители информации.

В ходе работы фотохромные и флуоресцентные свойства соединений, представленных на рисунке 1, были изучены в жидких растворах. Данные молекулы обладают интересными флуоресцентными свойствами. Положение максимума полосы эмиссии, а также квантовый выход, зависят от полярности растворителя. Чем полярнее растворитель, тем максимум полосы сильнее сдвинут в красную область, и тем больше квантовый выход. Такое поведение характерно при образовании так называемого скрученного возбужденного состояния с переносом заряда (TICT state). Данное состояние стабилизируется в полярных растворителях и полосой эмиссии, сдвинутой в длинноволновую область.

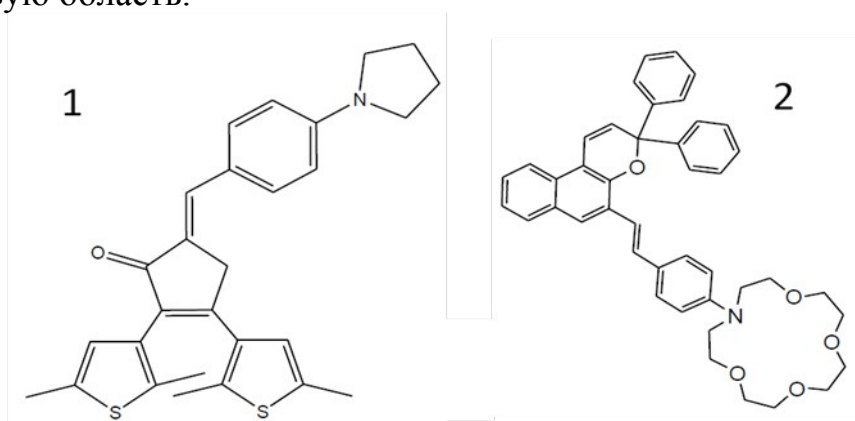


Рисунок 1

Помимо этого было показано, что фотохромные превращения оказывают влияние на флуоресценцию соединений 1 и 2. Так, окрашенные изомеры данных соединений не являются флуоресцентными из-за эффективного тушения за счет резонансного переноса энергии (FRET). Этот процесс возможен благодаря перекрытию спектров поглощения окрашенных изомеров со спектрами эмиссии соединений 1 и 2.

## Термохимическое преобразование тонких пленок фторида лития

Софич Д.О.<sup>1,3</sup>, Лазарева Н.Л.<sup>1,2</sup>

1. ИФ ИЛФ СО РАН, г. Иркутск
2. ФГБОУ ВПО ИГУ, г. Иркутск
3. ФГБОУ ВПО НИ ИргТУ, г. Иркутск

Исследованы тонкие пленки фторида лития, полученные методом термовакуумного напыления на подложки из силикатного стекла при 200eC; время напыления 30 мин. Впоследствии пленки подвергались отжигу (созданы серии из 4-х образцов: исходного и отожженных при 400, 500 и 600eC. Отжиг производился на воздухе. АСМ-исследования показали, что исходные пленки имеют зернистую структуру с размерами зерен 50-200 нм. Установлено, что в ходе отжига происходит увеличение размеров зерен (рис. 1). Возник вопрос – каков механизм увеличения размера зерен? Чтобы это выяснить, были использованы две методики

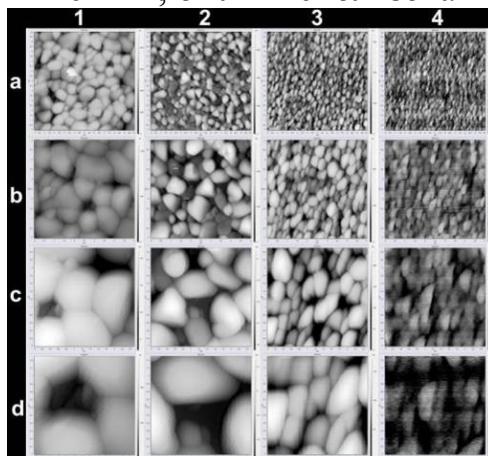


Рис. 1. Топография образцов плёнок LiF, отожженных на воздухе: 1 – 600eC, 2 – 500eC, 3 – 400eC, 4 – исходный; a – 10x10 мкм, b – 5x5 мкм, c – 2,5x2,5 мкм, d – 1,25x1,25 мкм.

создания центров окраски в пленке: облучением рентгеновским излучением и излучением барьерного разряда. Применялся барьерный разряд при импульсном напряжении 10-15 kV с частотой 1 kHz. Между электродами, в качестве диэлектрического барьера, устанавливался исследуемый образец. Облучение продолжалось 180 минут. Исследования спектрально-временных характеристик люминесценции квантовых систем, наведенных в пленках, проводились на сканирующем конфокальном люминесцентном микроскопе с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH с

пространственно-селективным время-коррелированным счетом одиночных фотонов. Сравнение с известными данными для центров окраски фторида лития, позволило заключить, что увеличение размера наночастиц в процессе отжига происходит за счет химической реакции взаимодействия фторида лития с компонентами окружающей атмосферы. Таким образом, изменение размеров наночастиц обусловлено изменением их химического состава.

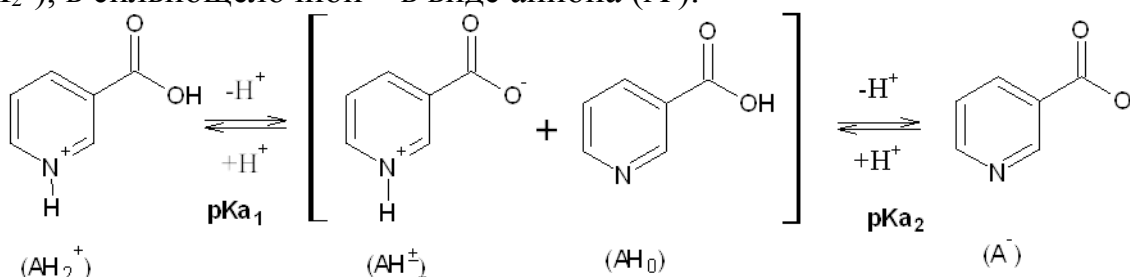
Авторы признательны В.Л.Паперному, О.И.Шипиловой, А.Л.Ракевичу, В.П.Дресвянскому и Е.Ф.Мартыновичу за приготовление образцов и обсуждение полученных результатов.

## Определение констант ионизации никотиновой кислоты методом безбуферной спектрофотометрии

Старикова Т.А., Лысова С.С., Зевацкий Ю.Э.  
СПГУТД, г. Санкт-Петербург

Никотиновая кислота ( $\beta$ -пиридинкарбоновая кислота) и ее производные относятся к биологически активным соединениям, составляют группу витаминов РР и входят в состав многих лекарственных препаратов. Известно, что исследование биологической активности подобных соединений невозможно без изучения их кислотно-основных свойств. Несмотря на большую практическую значимость никотиновой кислоты в литературе до сих пор наблюдается значительный разброс значений первой и второй констант ионизации в водном растворе в диапазоне от 1.87 – 3.60 и 4.67 – 5.12, соответственно [1].

Никотиновая кислота в водном растворе существует преимущественно в виде цвиттер-иона ( $\text{АН}^{\pm}$ ) и небольшого количества нейтральной формы ( $\text{АН}^{\circ}$ ). В сильнокислой области существует преимущественно в виде катиона ( $\text{АН}_2^+$ ), в сильнощелочной – в виде аниона ( $\text{А}^-$ ).



С помощью спектрофотометрических измерений с небольшим добавлением (меньше  $10^{-3}$  М) сильного электролита HCl или NaOH обнаружено, что значения концентрационных констант  $K_{a1}^C$  и  $K_{a2}^C$  никотиновой кислоты при концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  М имеют выраженную концентрационную зависимость. Переход от концентрационных к истинным, термодинамическим константам  $K_a^T$  протолитических равновесий осуществляется разложением в ряд Тейлора.

Получены значения термодинамических констант никотиновой кислоты в водном растворе при  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{pK}_{a1}^T=2.33$  и  $\text{pK}_{a2}^T=4.72$

1. E.M. Goncalves. Thermodynamic Studies of Nicotinic Acid. Universidade de Lisboa. 2011. pp 193.

## Транспортные характеристики полупроводниковых УНТ с адсорбированными атомами водорода

*Судоргин С.А., Лебедев Н.Г.*

ВолГУ, Волгоград

В данной работе рассмотрено влияние адсорбции атомарного водорода на проводящие и диффузионные свойства однослойных зигзагообразных углеродных нанотрубок (УНТ). Взаимодействие адсорбированных атомов водорода с поверхностью углеродных нанотрубок описывается в рамках периодической модели Андерсона. Так как геометрическая конфигурация УНТ определяет их проводящие свойства, то для описания адсорбции на поверхности УНТ использование данной модели вполне оправдано. Транспортные коэффициенты (удельная проводимость и коэффициент диффузии) электронов УНТ рассчитываются на основе решения кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации.

В общем случае зависимость электропроводности от величины напряженности электрического поля имеет характерный для полупроводников вид: стремится к насыщению и монотонно уменьшается с увеличением напряженности поля. Данное явление связано с увеличением заполнения электронами всех возможных состояний зоны проводимости. Характер изменения электропроводности под действием внешнего электрического поля является типичным для полупроводниковых структур с периодическим и ограниченным законом дисперсии.

Как показали численные расчеты, адсорбция атомарного водорода на поверхности полупроводниковых УНТ приводит к снижению их удельной электропроводности. Добавление одного адсорбированного атома (адатома) водорода снижает электропроводность на незначительную величину (порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  См/м). Эффект уменьшения удельной электропроводности зигзагообразных УНТ проявляется пропорционально количеству образовавшихся локализованных адсорбционных связей, т.е. с увеличением концентрации адсорбированных атомов водорода. Это явление характерно для всех типов полупроводниковых зигзагообразных УНТ.

Численный анализ зависимости коэффициента диффузии электронов от напряженности внешнего электрического поля в однослойных зигзагообразных УНТ с адсорбированными атомами водорода показал ее ярко выраженный нелинейный характер. Увеличение поля сначала ведет к росту коэффициента, а потом к его убыванию до стационарного значения. Коэффициент диффузии электронов можно считать постоянным при амплитудах поля порядка  $E \approx 5 \cdot 10^6$  В/м. Максимальное значение коэффициента диффузии для полупроводниковых УНТ наблюдается при напряженностях поля порядка  $E \approx 4,8 \cdot 10^5$  В/м.



## **Эффекты взаимовлияния элементов при горении конструкций из полимерных материалов**

*Рудакова Т.А.<sup>1</sup>, Сухов А.В.<sup>2</sup>*

1. ИСПМ РАН, г. Москва
2. ФБУ РФЦСЭ при МЮ РФ, г. Москва.

В настоящее время широко применяются ячеистые и сотовые листовые и пленочные полимерные материалы, представляющие собой ряд параллельных воздушных каналов, разделенных тонкими перегородками или закрытых изолированных ячеек. В большом объеме производится листовый сотовый материал на основе полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната (ПК), полипропилена (ПП) и ячеистый на основе полиэтилена (ПЭ).

Отличительной особенностью сотовых материалов является анизотропия физико-механических, оптических, тепло- и температуропроводных свойств. Также анизотропия проявляется в особенностях распространения пламени по таким материалам, что необходимо учитывать при оценке их пожарной опасности. Методики испытаний на пожароопасность, разработанные для сплошных материалов, такие как ГОСТ 12.044-91 для оценки сотовых или вспененных материалов должны применяться крайне осторожно. В частности, критический параметр кислородный индекс (КИ) как для сотовых материалов, так и для конструкций из однотипных элементов, будет иметь несколько различные значения в зависимости от размеров ячеек, толщины стенок и расстояниями между ними. Это объясняется кооперативными явлениями при горении близко расположенных элементов в окислительной атмосфере.

В настоящей работе были исследованы параметры процесса горения для конструкций различной геометрии.

Выявлены эффекты взаимовлияния слоев при горении сотовых и ячеистых материалов, меняющие параметры процесса при горении конструкции.

## **Образование углеродных структур при термоллизе твердых отходов пластмасс**

*Сыченко Д.В.<sup>1</sup>, Володин А.М.<sup>2</sup>, Бедило А.Ф.<sup>2</sup>, Ларичкин В.В.<sup>1</sup>*

1. НГТУ, Новосибирск

2. ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Для решения экологических проблем, связанных с утилизацией пластиковых отходов, актуальна разработка способов их переработки, сопровождающейся образованием полезных углеродсодержащих продуктов.

В данной работе для получения структурированного углерода из полимерных отходов использовался метод RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures), предложенный группой исследователей во главе с профессором А. Геданкеным. В настоящей работе этот подход был применен для утилизации пластиковых отходов.

В качестве исследуемых материалов были использованы образцы пластиковых отходов: полиэтилен, ABS-пластик (сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом), полихлорвинил, тефлон. В ряде случаев изучены особенности протекания процессов термоллиза этих соединений в присутствии катализаторов.

С помощью растрового электронного микроскопа EVO50 XVP был проведен анализ различных образцов полимерных отходов, в результате которого было изучено образование структурированного углерода от аморфного состояния до упорядоченной структуры.

Для определения температуры, при которой начинается процесс разрушения полимерных отходов, были проведены измерения методом ЭПР, позволяющие определять начало процесса деструкции полимера.

Таким образом, показано, что использованный в работе подход RAPET к термоллизу органических веществ может быть реализован в технологиях переработки пластиковых отходов.

Полученная структурированная форма углерода является промежуточным продуктом процесса термоллиза углеродсодержащих соединений. В присутствии катализаторов структурированный углерод способен преобразовываться в углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна). В настоящее время ведутся работы по изучению этих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-12227 офи-м.

## Экспериментальное и модельное исследование кинетики сушки и восстановления гидроксидов железа

*Теплов О.А., Лайнер Ю.А.*  
ИМЕТ РАН, Москва

Разработана аддитивная по времени математическая модель кинетики дегидратации и газового восстановления слоя дисперсных материалов. Программное обеспечение модели применено для расчетов кинетики процессов газового восстановления мелкодисперсных оксидов железа, как в чистом виде, так и для промышленных концентратов и красных шламов. В изотермических условиях расчетные и экспериментальные данные находятся в согласии. Для согласования данных в неизотермических условиях, например, ДТА и ДТГ экспериментов, в модель и расчетную технику введен параметр Зельдовича  $\delta$  - эффективная глубина реакции.

Это приводит к дополнительной алгоритмической обработке результатов вычислений и позволяет получить адекватное модельное описание ряда неизотермических процессов газ-твердое тело. Результаты моделирования использованы для расшифровки термограмм веществ, содержащих оксиды и гидроксиды железа. Так, экспериментально изучены процессы сушки и восстановления красного шлама в чистом виде и с добавками угля в газовой среде (гелий, водород), а также в вакууме. Термогравиметрические эксперименты выполнены на установках "SETARAM" GTDT 24AV и TAG 24 в интервале 25–1000 °С.

Наиболее сложные ДТГ кривые получены для образцов красного шлама в водороде и с углем в гелии. Показано, что для данного вида красного шлама с оксидом железа  $Fe_2O_3$  молекулы воды связаны в форме гидроксида железа  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ , а не в виде гётита. На ДТГ кривой в интервале 270–400 °С наблюдается пик образования  $Fe_3O_4$ . Моделирование скорости процессов дегидратации, образования  $Fe_3O_4$  и металлического железа для условий эксперимента в соответствующих температурных интервалах согласуется с опытными данными. В водороде на ДТГ кривой в интервале 610–685 °С регистрируется пик образования вюстита. В интервале 800–1000 °С в водороде наблюдается вынос третьей части оксида натрия, вероятно не связанного в прочные алюмосиликаты натрия. На ДТГ кривой шлама с древесным углем в гелии в интервале 350–450 °С наблюдается пик аналогичный восстановлению  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  в среде водорода. Наиболее вероятным источником водород содержащих газов в этом температурном интервале являются остаточные углеводороды древесного угля. Разработанное программное обеспечение адекватно описывает процессы сушки и восстановления оксидов железа и позволяет рассчитывать скорость их восстановления газами, что упрощает оценку предлагаемых технологических схем утилизации разнообразных шламов.

## **Кинетика образования зародышей частиц сажи при использовании различных промоторов и ингибиторов процесса сажеобразования.**

*Агафонов Г.Л.<sup>1</sup>, Билера И.В.<sup>2</sup>, Власов П.А.<sup>1,3</sup>, Колбановский Ю.А.<sup>2</sup>,  
Смирнов В.Н.<sup>1</sup>, Тереза А.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

<sup>3</sup>НИИЯУ «МИФИ», Москва.

Проведено экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование образования частиц сажи при пиролизе и окислении богатых смесей алифатических углеводородов с одинарной и кратными связями в присутствии промоторов образования зародышей частиц сажи (ароматических и металлоорганических соединений) и ингибиторов сажеобразования (добавок водорода) в ударных волнах с целью углубления представлений о детальном кинетическом механизме процесса сажеобразования. Эксперименты проводились в отраженных ударных волнах в широком интервале температур  $1000 \text{ K} < T_{50} < 2800 \text{ K}$  при давлении за отраженной ударной волной  $p_{50}$  от 3.0 до 4.5 бар, время наблюдения сигналов излучения и поглощения ансамблем частиц сажи оптического излучения на длине волны 632.8 нм в экспериментах составляло 1.0 мс ( $T_{50}$  и  $p_{50}$  обозначают начальную температуру и давление непосредственно за фронтом отраженной ударной волны после его прихода в измерительное сечение ударной трубы). Исследовались смеси 1.45% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$  и 1.66% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$  с добавками 0.1%Толуола, 0.1% $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и 0.3% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , соответственно, а также смеси 5.0% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  с добавками 0.3% $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и 4.0% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  с добавками 1.0% ацетона и 1.0% пропана, соответственно. Влияние добавок водорода исследовалось на смеси 3.0% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$  с добавкой 3.0% $\text{H}_2$ .

Исследовано влияние малых добавок толуола к пропану, существенно промотирующих процесс сажеобразования, и добавок пентакарбонила железа к пропану и ацетилену, заметно расширяющих температурный интервал образования конденсированных частиц как в область высоких, так и в область низких температур. Частицы сажи, образующиеся в присутствии пентакарбонила железа, приобретают магнитные свойства за счет металлического железного ядра внутри частиц сажи. Исследовано влияние добавок ацетона и пропана в смесь ацетилена в аргоне, что очень важно для оценки влияния возможных и трудно устранимых технологических загрязнений, присущих промышленно производимому ацетилену. Исследовано влияние добавок водорода к ацетилену, ингибирующих процесс сажеобразования.

## **Влияние колебаний на термодинамические параметры равновесия кристалл – пар и жидкость – пар в леннард-джонсовской системе**

*Титов С.В., Серов С.А., Островский Г.М., Товбин Ю.К.*  
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

В рамках квазихимического приближения модели решёточного газа [1] в леннард-джонсовской системе на примере твёрдого и жидкого аргона находящихся в равновесии с паром изучены основные термодинамические свойства подобных систем – внутренняя и свободная энергия Гельмгольца, теплоёмкость, энтропия.

Главной проблемой подобных расчётов является установление математической связи между базовыми параметрами модели – решёточной концентрацией частиц и параметром решётки (реальной кристаллической в случае твёрдой фазы и модельной в случае жидкой фазы). Такая связь может быть найдена посредством решения неявного уравнения между этими параметрами вытекающего из дифференциального свойства энергии Гельмгольца  $dF/dV=-P$ .

Найденное решение использовано при построении изотермы состояния системы, выражающей связь между решёточной плотностью и давлением в системе (выраженным через химический потенциал) по правилу Максвелла.

В результате обработки изотермы найдены отдельные свойства фаз (их плотность) и построена кривая расслаивания, показывающая соотношение плотностей отдельных фаз двухфазной системы. При этом, все равновесные свойства существенно зависят от вида записи вклада в свободную энергию, относящегося к колебательному движению частиц. Частоты таких колебаний выбирались по разному – в виде нормальных колебаний кристалла, локальных колебаний отдельных атомов в узле или эмпирической модели Ми.

Изучено влияние решёточного и колебательного вкладов на термодинамические характеристики равновесия кристалл – пар и жидкость – пар в леннард-джонсовской системе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (коды проектов 14-03-00886а и 12-03-00028а).

### **Литература**

1. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ - твердое тело, Москва, Наука, 1990.

## **Расчет колебательных движений адсорбата в аморфном состоянии жидкости в ходе диффузионной релаксации системы при пониженных температурах**

*Комаров В.Н., Товбин Ю.К.*  
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Колебательные движения являются основным видом движения атомов в твердых телах, жидкостях и на границах раздела фаз. Все эти системы имеют вакансии и их учет приводит к изменению свойств атомов вокруг вакансии, делая систему локально неоднородной. Это резко усложняет процедуру расчета колебательных движений атомов, т.к. множества локальных конфигураций генерирует эффекты локальных смещений атомов и изменения силовых постоянных, а также увеличивает влияние ангармонизма.

Разработана методика расчета диффузионной релаксации адсорбата при пониженных температурах с учетом колебательных движения молекул, находящихся во внешнем поле адсорбента. Скорости элементарных перемещений молекул зависят от колебательного вклада двояким образом: колебания меняют энергии межмолекулярного взаимодействия и непосредственно на скорости перемещений молекул влияют только локальные и антифазные движения.

На примере анализа колебаний в кристаллическом и аморфном аргоне сопоставлены частоты в строгом гармоническом приближении и в простой квази-димерной модели. Расчеты колебаний проводятся на множестве локальных кластеров, отличающиеся положением вакансии на разном расстоянии от выделенного атома. Вероятности реализации указанных кластеров рассчитываются в рамках квазихимического приближения модели решеточного газа. Предложен подход для разработки экспрессного метода расчета полного спектра колебаний атомов в сильно неоднородных системах произвольной плотности.

Показано, что при учете в свободной энергии кристалла совместных вкладов от латеральных взаимодействий и колебательных движений с повышением температуры наблюдается увеличение постоянной решетки. Данный подход позволяет рассматривать колебательные движения для систем произвольной плотности, что позволяет использовать их при расчете свойств молекул в объемной фазе и адсорбата в сильно неоднородных системах (открытые поверхности твердых тел и щелевидные поры разной ширины).

Разработаны кинетические уравнения для релаксации стекол с учетом колебательных движений атомов. Результаты анализа позволили разработать метод описания структуры твердых тел, находящихся в кристаллическом и аморфных состояниях вещества при понижении температуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 12-03-00028а).

## Термодинамических свойств газообразных лактонов в интервале 298-1500 К

Туровцев В.В.<sup>1,2</sup>, Емельяненко В.Н.<sup>3</sup>, Орлов Ю.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ТвГУ, Тверь

<sup>2</sup> ТГМА, Тверь

<sup>3</sup> КФУ, Казань

Расчет термодинамических свойств веществ в широком интервале температур требует знания энергетических уровней в ангармоническом приближении и конформационного состава вещества. Нами были определены термодинамические свойства лактонов с размером цикла  $n$  от 4 до 8 атомов с учетом этих требований.

Конформационный анализ показал, что лактон с  $n = 4$  представлен одним конформером. Бутиролактон ( $n = 5$ ) состоит из двух оптических изомеров; валеролактон ( $n = 6$ ) реализуется в виде равновесной смеси двух пар зеркально-изомерных структур. Капролактон представлен смесью пяти конформеров, каждому из которых соответствует зеркальный изомер (всего десять структур). Восемичленный лактон состоит из тринадцати пар зеркально-изомерных форм.

Все конформеры оптимизировались методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с использованием программы Gaussian 03 в базисе шаровых функций (6d, 10f). Для всех молекул были найдены: полная энергия ( $E_{total}$ ), и гармонические ( $\omega_{harm}$ ) и ангармонические частоты ( $\omega_{anharm}$ );  $\omega_{anharm}$  были вычислены в рамках колебательной теории возмущений второго порядка в кватеричном силовом поле (VTP2 QFF).

Уровни колебательной энергии  $E_i(v)$  в модели «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор» (ЖРАО) были вычислены по соотношению

$$E_i(v) = hc\omega_{harm,i} \left( v + \frac{1}{2} \right) + hc\chi_{i,i} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Для каждой моды конформеров определялись диагональные постоянные матрицы ангармоничности  $\chi_{i,i}$  и число колебательных уровней  $n_{max}$ .

Мольные доли ( $\chi_i$ ) всех конформеров веществ в зависимости от температуры были рассчитаны через полную свободную энергию Гиббса. Термодинамические свойства циклических лактонов ( $\Delta_f H_T^0$ ,  $\Delta_f G_T^0$ ,  $S^\circ$ ,  $C_p$ ) были найдены прямым суммированием по энергиям  $E_i(v)$  с учетом конечного числа уровней  $n_{max}$  (ЖРАО) и  $\chi_i$  в интервале 298.15-1500 К. Значения  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  были скорректированы по экспериментальным данным.

## Тушение триболоминесценции сульфатов лантанидов в атмосфере многоатомных газов

*Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л.*

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

Недавно нами показано, что при напуске различных газов в рабочую ячейку во время триболоминесценции (ТЛ) кристаллов сульфатов лантанидов наблюдается активация или тушение ТЛ. Многократный рост интенсивности ТЛ наблюдается в основном в атмосфере одноатомных инертных газов. При этом в спектре ТЛ, помимо твердотельной компоненты (полос ионов лантанидов), в составе газовой компоненты свечения наблюдаются линии этих газов, совместно с традиционными для ТЛ линиями азота в УФ области. Напротив, продувка некоторыми многоатомными газами, такими, как молекулярный кислород, углекислый газ, приводит к тушению газовой компоненты ТЛ [1,2]. Обнаруженный эффект влияния различных газов на ТЛ можно использовать для разработки спектроскопического метода их анализа на основе ТЛ. В связи с этим в настоящей работе продолжены исследования ранее обнаруженного эффекта тушения ТЛ многоатомными газами.

Особенность действия на ТЛ многоатомных газов заключается в том, что они по разному влияют на две основные компоненты свечения. Так, молекулярный кислород и  $\text{CO}_2$  тушат только газовую компоненту. В случае  $\text{SF}_6$  и  $\text{SO}_2$  наблюдается также тушение твердотельной компоненты ТЛ. Тушение ТЛ сульфата тербия и европия этими газами объяснить переносом энергии электронного возбуждения на молекулы тушителей от ионов  $^*Tb^{3+}$  и  $^*Eu^{3+}$  невозможно ввиду дефицита энергии. Тушение твердотельной компоненты ТЛ сульфатов лантанидов  $\text{SF}_6$  и  $\text{SO}_2$ , возможно, происходит по механизму электронно-колебательного размена энергии. Например, при контакте молекул газов с поверхностью кристаллогидрата возможен вход этих молекул в координационную сферу иона  $\text{Ln}^{3+}$  в дополнение к имеющимся там молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ . При равенстве энергии кванта электронного возбуждения иона  $\text{Ln}^{3+}$  сумме энергий колебательных подуровней молекул координационного окружения становится вероятным резонансный обмен энергии на эти подуровни. Таким образом, происходит дезактивация возбужденных ионов  $^*\text{Ln}^{3+}$  на межфазной границе – поверхности кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-97015, № 14-02-31019).

### Литература

1. G.L. Sharipov, et. al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011, V. 47, p. 13.
2. Sharipov G.L., Tukhbatullin A.A., Abdrakhmanov A.M. // J. Lumin. 2012, V. 132, p. 175.



## **Влияние химической обработки на фазовый состав поверхности и электрофизические характеристики барьеров Шоттки на высокоомном кремнии.**

*Базлов Н.В.<sup>1</sup>, Котина И.М.<sup>2</sup>, Тухконен Л.М.<sup>2</sup>, Щукарев А.В.*

1. СПбГУ, Санкт-Петербург

2. ПИЯФ, Гатчина

Одним из распространенных способов химической обработки кремниевых подложек при создании различных приборов (детекторов ядерных излучений, фотодиодов и др.) является травление их в смеси кислот. Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных вариантов обработки поверхности кремниевых подложек на химический и фазовый состав поверхности, а также вольт-амперные и вольт емкостные характеристики созданных барьеров Шоттки.

Для исследований использовались пластины высокоомного (2-4 кОм\*см) бездислокационного кремния р-типа (111). Пластины травились в кислотном травителе с различным процентным соотношением плавиковой и азотной кислот (1:3- обработка 1, 1:5-обработка 2, 1:8-обработка 3), промывались деионизованной водой и сушились. В некоторых случаях осуществлялась дополнительная промывка в этиловом спирте или окисление в азотной кислоте. Исследование поверхности производилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ). Спектры РФЭ снимались на электронном спектрометре РНІ 5400 (Perkin-Elmer) при возбуждении монохроматизированным излучением MgK $\alpha$ . Измерялись вольт-амперные и вольтфарадные характеристики созданных барьеров Шоттки. Оказалось, что обработка в разных травителях генерирует различную поверхность грани Si(111): количество поверхностных состояний атомов кремния, определяющих полуширину основной линии спектра Si2p закономерно уменьшалось при разбавлении травителя (соответственно обработки 1,2,3). Энергия связи компоненты, отвечающей связям Si-O, была меньше значения, характерного для стехиометрического окисла SiO<sub>2</sub>. После промывки в этиловом спирте компонента, соответствующая связям Si-O, практически отсутствовала и имелись лишь полосы основного дублета Si2p<sub>3/2, 1/2</sub>. Энергетический спектр поверхностных состояний и их концентрация были определены методом DLTS. Плотность поверхностных состояний, характер их энергетического распределения и последовательное сопротивление диодов зависели от способа обработки поверхности. Дополнительная обработка в этиловом спирте, как оказалось, дает возможность получить атомарно-гладкую поверхность. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии скорости травления и способа сушки пластин на химический состав поверхности и электрофизические характеристики барьеров Шоттки.

## **Формирование металлических наноструктур при жидкофазном горении системы на основе алюминия и оксидов никеля и кобальта.**

*Уваров В.И.<sup>(1)</sup>, Боровинская И.П.<sup>(1)</sup>, Цодиков М.В.<sup>(2)</sup>, Федотов А.Б.<sup>(2)</sup>*

<sup>1</sup>ИСМАН, г. Черноголовка

<sup>2</sup>ИНХС РАН, г. Москва.

Формирование металлических наноструктур при жидкофазном горении системы на основе алюминия, оксидов никеля, кобальта и получение из них высокопористых каталитически активных мембран находится в фокусе современного материаловедения и интенсивно развивается в большинстве промышленно развитых стран. В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности, к керамическим и металлокерамическим мембранам содержащих поры нанометрового и субнанометрового размера и обладающие высокой термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1]. Ожидается, что микроструктура синтезируемых высокопористых образцов будет содержать наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью, полученные в результате восстановления ультратонких (ультрадисперсных) оксидов исходной шихты металлами, также входящие в состав шихты. На поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют, диффундируют и превращаются, а образующиеся продукты затем десорбируются. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц металла. В работе исследованы режимы синтеза высокопористых мембран с восстановительной стадией в процессах СВС и каталитическая активность изготовленного конвертора при паровой и углекислотной конверсии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья. Синтезированы образцы на основе NiO-Al-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со следующими характеристиками: открытая пористость, % 40-48; величина открытых пор, мкм1-3; размер наночастиц в образце, нм 10-20; предел прочности при изгибе, МПа 39; газопроницаемость, мкм<sup>2</sup> 1,19.

На изготовленном конверторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ:  $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$ , составляла 95%.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № ПЗ

“Самораспространяющийся высокотемпературный синтез мембранного носителя и влияние нанесенного буферного слоя на структуру и каталитическую активность конвертора при паровой и углекислотной конверсии попутного нефтяного газа””.

Литература

1. «Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическими покрытиями, как «ансамбль» каталитических нанореакторов», В. И. Уваров И. П. Боровинская, М. В. Цодиков, В. В. Тепляков и др. , Кинетика и Катализ, 2006, том 47, № 1, с. 29-39.

## **Разложение физиологически активных высокотоксичных компонентов жидких ракетных топлив на поверхности кремнезема**

*Ульянов А.В., Полунин К.Е., Полунина И.А., Буряк А.К., Пыцкий И.С.*  
ИФХЭ РАН, Москва

Развитие ракетно-космической отрасли неизбежно связано с попаданием компонентов топлив в окружающую среду: падение отделяемых частей ракетносителей, проливы при заправке, хранении и транспортировке компонентов топлив и т.п.. В настоящее время не существует универсальных методик ликвидации последствий таких проливов. Помимо того, что многие компоненты жидких ракетных топлив токсичны, многие из них обладают биологической активностью.

В качестве объекта исследования выбран как один из наиболее распространенных компонентов ракетного топлива – несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Присутствие НДМГ в крови связывает активный кислород и приводит к «кислородному голоданию» организма.

В качестве модельного грунта выбран кремнезем, поскольку большая часть объектов, на которых проводятся работы с НДМГ (места хранения, районы падения отделяемых частей ракетносителей и т.п.), расположены в районах с песчаными грунтами. Кроме того, по сравнению с другими грунтами, песок обладает меньшей каталитической активностью за счет более «бедного» минералогического состава.

Целью настоящей работы является исследование разложения НДМГ на поверхности кремнезема, установление закономерностей трансформации НДМГ на поверхности и оценка способности грунтов к разложению НДМГ.

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследованы смывы с поверхности кремнезема, загрязненного разными количествами НДМГ. Выяснено, что при исходной загрязненности по НДМГ до 200 мг/кг разложение до установленных гигиенических нормативов происходит за 2 – 2.5 часа. Определены кинетические параметры разложения НДМГ, примесей в нем и образующихся продуктов трансформации. Проведено сравнение разложения НДМГ в песке, содержащем разные количества каталитически активных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-01168.

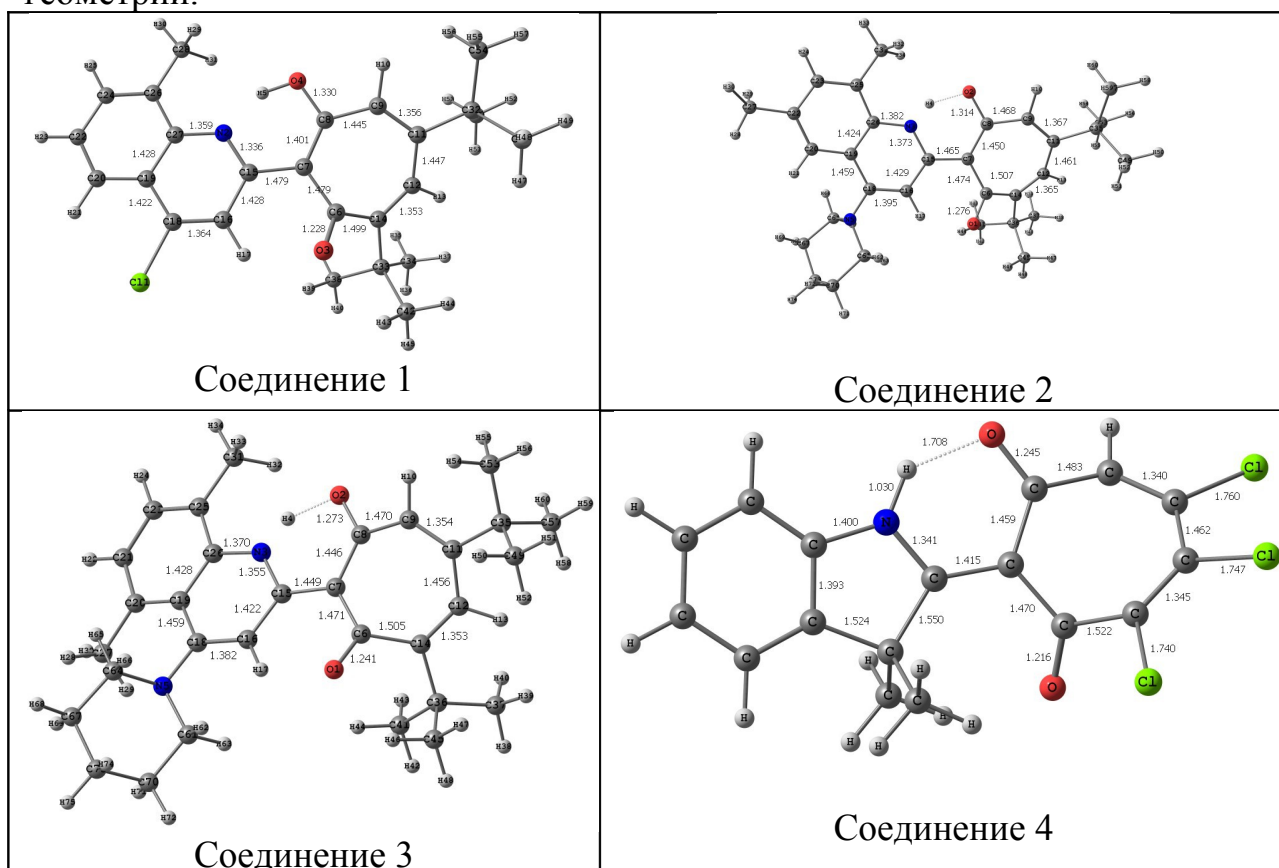
## Характерные особенности строения семичленного цикла в $\beta$ -трополонах.

Утеньшев А.Н.<sup>а</sup>, Ткачев В.В.<sup>а</sup>, Боженко К.В.<sup>а</sup>, Саятин Ю.А.<sup>б</sup>, Алдошин С.М.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка,

<sup>б</sup> ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону

Проведены квантово-химические расчеты ряда соединений трополона с различным периферийным окружением трополонового цикла в приближении V3LYP/6-311G\*\* по программе GAUSSIAN03 [1] с полной оптимизацией геометрии.



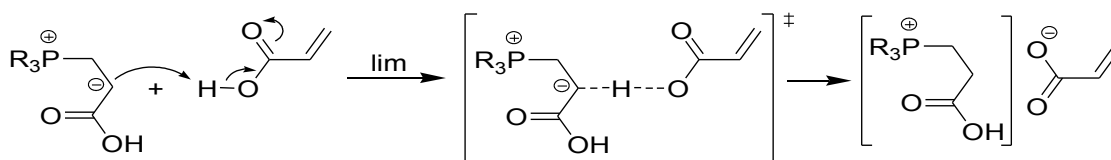
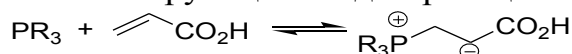
Квантово-химические расчеты данных соединений показали, что для них энергетически наиболее выгодна конформация ванны, причем исходные соединения с конформацией «кресла» при полной оптимизации геометрии практически безбарьерно переходят в конформацию «ванны». Проведенный анализ электронной плотности по теории Бейдера показал, что во всех структурах обнаружены только два вида критических точек. Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов»,

1. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.

## Анализ влияния природы растворителя на скорость реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами на основе принципа линейности свободных энергий.

Фатхутдинов А.Р., Салин А.В., Ильин А.В., Галкин В.И., Шамсутдинова Ф.Г.  
КФУ, Казань

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции трифенилфосфина с акриловой кислотой в серии из 16 апротонных растворителей. Показано, что кинетическое уравнение во всех растворителях имеет общий третий порядок: первый по фосфину и второй по кислоте. Предложен ступенчатый механизм реакции, включающий первоначальную нуклеофильную атаку фосфина на терминальный атом углерода С=C связи кислоты с последующим переносом протона к карбанионному центру генерированного цвиттер-ионного интермедиата от второй молекулы акриловой кислоты на лимитирующей стадии реакции:



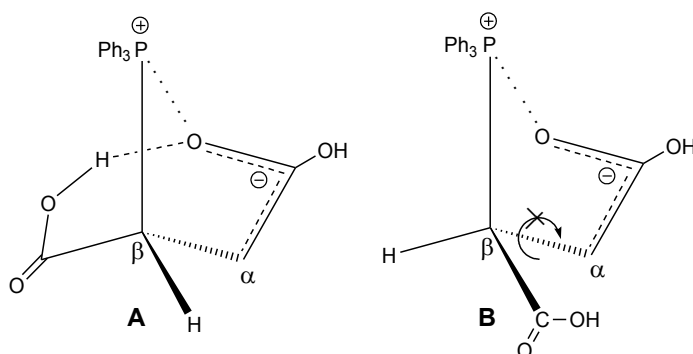
Скорость реакции оказалась очень чувствительной к природе растворителя, данный эффект был проанализирован на основе принципа линейности свободных энергий в рамках одно- и многопараметровых уравнений: Камлета-Тафта, Гутмана-Майера, Каталана, Коппеля-Пальма и др. Оказалось, что основность растворителя, выраженная в любой из шкал, оказывает наиболее существенное влияние на скорость реакции, замедляя ее; этот вывод подтверждает скорость лимитирующий характер стадии переноса протона. Полярность растворителя оказывает лишь слабо выраженный положительный эффект на скорость взаимодействия, вероятнее всего, вследствие чрезвычайно высокой лабильности цвиттер-ионного интермедиата, что делает сольватационные эффекты малозначимыми для его стабилизации. Данный вывод согласуется с практически изоэнтропийным характером реакционной серии, включающей растворители с резко отличающейся полярностью.

Наилучшей моделью для описания влияния природы растворителя оказалось двухпараметровое уравнение, включающее основность растворителя  $B$  по Пальму и полярность  $E_T$  по Рейхардту. Благодаря низкой основности и высокой полярности наиболее «быстрыми» растворителями для реакции оказываются циклические карбонаты (этилен- и пропиленкарбонат), нитрилы, а также сульфолан.

## Эффект анхимерного содействия в реакции третичных фосфинов с непредельными карбоновыми кислотами.

Фатхутдинов А.Р., Салин А.В., Ильин А.В., Галкин В.И., Шамсутдинова Ф.Г.  
КФУ, Казань

В ходе исследования кинетики и механизма кватернизации третичных фосфинов непредельными карбоновыми кислотами и их производными в уксуснокислой среде обнаружен эффект анхимерного содействия – ускорения взаимодействия за счет участия соседних групп реагента – для реакций с малеиновой и *цис*-аконитовой кислотами. Для соответствующих *транс*-изомерных кислот аналогичный эффект не наблюдается. На примере использования эфиров малеиновой и фумаровой кислот показано, что причиной аномального поведения *цис*-изомерных кислот является дополнительная стабилизация возникающего цвиттер-ионного интермедиата внутримолекулярной водородной связью (А). Различие в реакционной способности *цис/транс*-изомерных непредельных субстратов свидетельствует о «жесткой» пространственной структуре возникающих интермедиатов, создаваемой электростатическим P<sup>+</sup>…O<sup>-</sup> взаимодействием, которое препятствует свободному вращению вокруг простой связи C<sub>α</sub>–C<sub>β</sub> (В). Наличие такого взаимодействия следует и из квантово-химических расчетов [1].



Эффект анхимерного содействия для малеиновой кислоты выражен намного сильнее, чем для *цис*-аконитовой кислоты, что связано с необходимостью реорганизации внутримолекулярной водородной связи в молекуле *цис*-аконитовой кислоты для одновременной стабилизации интермедиата посредством P<sup>+</sup>…O<sup>-</sup> взаимодействия и водородного связывания. Проведенное исследование пролило дополнительный свет на структуру фосфониевых цвиттер-ионов – ключевых интермедиатов фосфин-катализируемых реакций непредельных электрофильных соединений, и обнаруженный эффект может быть использован для повышения эффективности их протекания.

1. A.V. Salin, R.M. Aminova, V.I. Galkin. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113, 1086.

## Физико-химические основы каталитических процессов с участием норборнадиена

*Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Морозова Т.А., Дураков С.А.*  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков.

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00419).

## Сравнительный анализ структуры и фазового поведения карбоксилановых дендримеров с фрагментами $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена

*Харламов А.А.<sup>1,2</sup>, Щербина М.А.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>1</sup>,  
Луносов Ю.Н.<sup>1</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>3</sup>*

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

Развитие органической электроники позволяет получать новые материалы для широкого спектра гибких, прочных, компактных, сравнительно дешевых приборов нового поколения, таких как солнечные батареи, информационные дисплеи, лазеры, сенсоры, полевые транзисторы, сцинтилляторы. Одними из самых перспективных полупроводниковых материалов являются органические олигомеры и полимеры, содержащие в своей структуре сопряженные связи и обладающие уникальным набором свойств. Среди сопряженных молекул наибольший интерес представляют молекулы, имеющие в своей структуре тиофеновые звенья, благодаря высокой подвижности зарядов, стабильности работы, устойчивости к окислению и другим факторам окружающей среды. Способность таких соединений к формированию самоорганизующихся слоев позволяют значительно упростить производство, а также использовать доступные способы нанесения материала на поверхность диэлектрика (spin-coating, литье на подложку, получение пленок методом Лэнгмюр-Блоджет). Методами большеуглового рассеяния, малоуглового рассеяния, дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической микроскопии и молекулярного моделирования проведен сравнительный анализ структуры и фазового поведения карбоксилановых дендримеров различной генерации на основе  $\alpha, \alpha'$ -диалкилкватротиофена (количество концевых групп  $n=4$  (G0), 8 (G1), 32 (G3), 60 or 115 (G5)). Приведенные данные показывают, что большинство исследованных соединений характеризуется смектической упаковкой молекул, в которой олиготиофеновые фрагменты формируют высокоупорядоченную кристаллическую решетку, сходную по структуре с решеткой политиофена, которая определяет высокую производительность устройств, базирующихся на подобных материалах. В дендримерах третьего поколения обнаружен фазовый переход смектик-смектик, при котором структура слоя изменяется от типа “шеvron” к полностью выпрямленному состоянию молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00671)



## Устойчивость $\text{CaCl}_2$ в условиях фильтрационного горения

Цветков М.В., Полианчик Е.В.  
ФГБУН ИПХФ РАН, Черноголовка

Изучение поглощения  $\text{HCl}$  в процессах горения важно для предотвращения загрязнения окружающей среды. Ранее было установлено, что в режиме фильтрационного горения можно поглотить вплоть до 80% хлора от исходного его содержания, добавляя  $\text{Ca}$ -содержащие сорбенты в шихту. Эффективность поглощения  $\text{HCl}$  зависит от устойчивости образующегося  $\text{CaCl}_2$ , проходящего через волну фильтрационного горения.

Для оценки устойчивости  $\text{CaCl}_2$  были проведены термодинамические расчёты с помощью программы Terra. Термодинамически равновесный состав газообразных и конденсированных продуктов рассчитывали в интервале температур 500–1300°C для системы  $\text{CaCl}_2 + \text{воздух} + \text{H}_2\text{O}$  с варьированием доли воды. На рисунке представлена оценка доли хлора, остающегося в шихте.

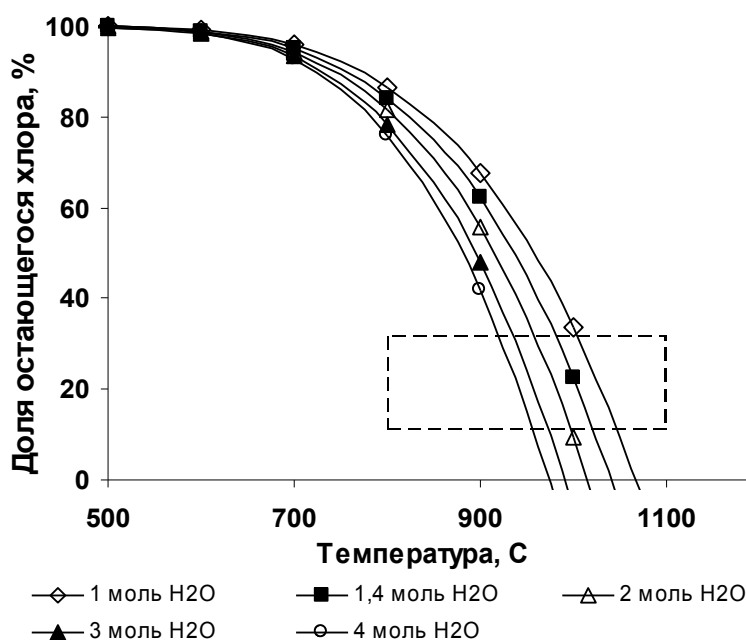


Рис. Зависимость доли остающегося в шихте хлора от температуры и влажности газифицирующего агента. Пунктиром показана область параметров, соответствующая эксперименту.

Кроме того, устойчивость  $\text{CaCl}_2$  в волне фильтрационного горения изучали экспериментально. При прохождении волны горения по шихте, содержащей хлорид кальция, в твёрдой фазе остается 11–32% от исходного содержания хлора.

Расчётные данные, полученные в предположении, что в высокотемпературной зоне успевает установиться равновесие в реакции гидролиза  $\text{CaCl}_2$ , не расходятся с экспериментом.

## Особенности сополимеризации пропилена с метилвинилкетонem в массе пропилена.

*Чапурина А.В.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Клямкина А.Н.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>,  
Аладышев А.М.<sup>1</sup>, Монахова Т.В.<sup>2</sup>, Марголин А.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ИХФ РАН, Москва

<sup>2</sup>ИБХФ РАН, Москва

Для получения полипропилена с регулируемым содержанием кислородсодержащих групп в полимерной цепи была исследована возможность сополимеризации пропилена с метилвинилкетонem (МВК) -  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$  ненасыщенным кетонem с сопряженными связями. Введение кислородсодержащих групп в цепь ПП позволяет направленно регулировать термо- и фотодеструкцию материала.

Сополимеризацию проводили в среде жидкого пропилена в присутствии двух типов анса-металлоценовых катализаторов: изоспецифического рац- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (МЦ-1) и синдиоспецифического  $\text{Ph}_2\text{CCpFluZrCl}_2$  (МЦ-2), активированных метилалюмоксаном (МАО). Показано, что введение МВК в реакционную среду привело к заметному уменьшению активности обеих каталитических систем.

Установлено, что внедрение МВК в цепь ПП в присутствии МЦ-1/МАО более затруднено по сравнению с системой МЦ-2/МАО. Содержание МВК в сополимерах на основе СПП достигало 1-2 %моль.

Исследованы молекулярно-массовые характеристики сополимеров, теплофизические и механические свойства, а также устойчивость к термоокислительной деструкции. Показано, что внедрение в полимерную цепь МВК приводит к незначительному снижению молекулярной массы ИПП и СПП. В образцах на основе ИПП  $T_{\text{пл}}$  немного уменьшается с 162 до 158 °С, а  $T_{\text{кр}}$  увеличивается с 114 до 122 °С, в то время как в образцах на основе СПП наблюдается уменьшение и  $T_{\text{пл}}$  с 139 до 135 °С и  $T_{\text{кр}}$  с 107 до 97 °С.

Показано, что в присутствии МВК уменьшается индукционный период окисления и увеличивается скорость термоокислительного разложения сополимеров на основе как ИПП, так и СПП.

Методом хемилюминесценции при освещении лампой дневного света в комнате при 23 С изучено накопление пероксильных радикалов в образцах на основе ИПП и СПП. Установлено, что уже при небольшом содержании МВК ПП приобретает способность быстро, но контролируемо разрушаться в естественных условиях.

## Синтез, спектральные и фотохимические свойства гибридных органо-неорганических наноструктур на основе квантовых точек CdS и стирилхинолинового лиганда

Чащихин О.В., Ли В.М., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф.  
ИПХФ РАН, г.Черноголовка

В последнее время активно исследуются управляемые гибридные наноструктуры, в которых неорганическая наночастица (квантовая точка, КТ) модифицируется за счет связывания с органическим лигандом. Для модификации квантовых точек на основе CdS часто используются соединения, содержащие тиольный фрагмент.

В настоящей работе при помощи микроволнового нагрева осуществлен одностадийный (без обмена лигандов, при добавлении фотоактивного лиганда на стадии получения КТ) синтез гибридной наноструктуры, в которой квантовые точки CdS (диаметром 2.4 нм) модифицированы фотоактивным лигандом, содержащим фрагмент N-метил-2-(4-алкоксистирил)хинолиния иодида.

Показано, что спектрально-люминесцентные свойства гибридной системы являются суммой свойств составляющих ее компонентов. В составе гибридной системы стирилхинолиновый лиганд сохраняет способность к транс-цис фотоизомеризации. Переводя лиганд (под действием света) из транс-изомера в цис-изомер и обратно, можно управлять люминесценцией как лиганда, так и квантовой точки, за счет изменения эффективности переноса энергии, приводящего к тушению люминесценции КТ лигандом.

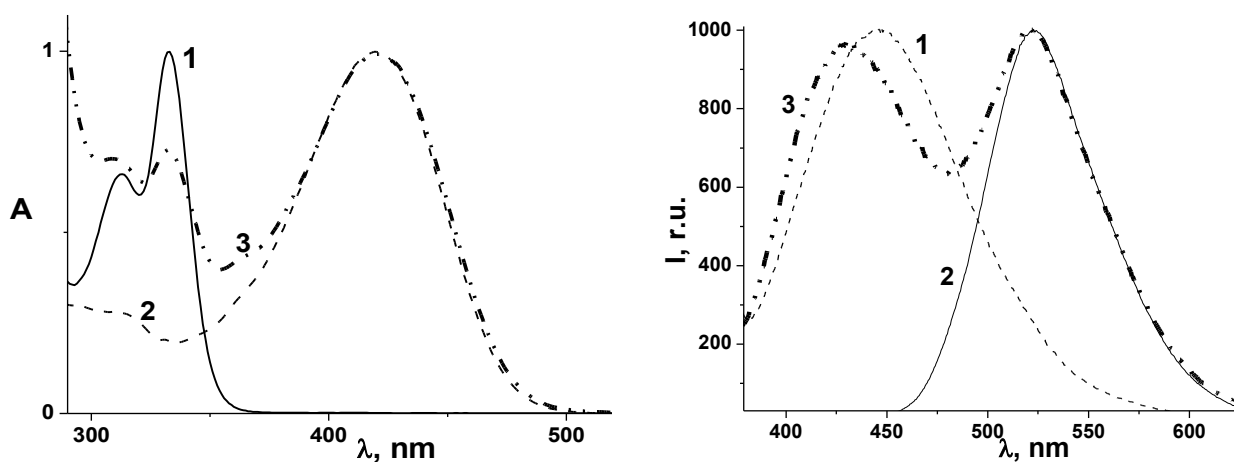


Рисунок. Спектры поглощения: 1 – квантовой точки, 2 - органического лиганда, 3 – гибридной системы. Спектры люминесценции: 1 – квантовой точки (возбуждение 330 нм), 2 - органического лиганда (возбуждение 420 нм), 3 – гибридной системы, (возбуждение 330 нм); спектры нормированы по максимуму.

## Синтез квантовых точек CdS при помощи микроволнового нагрева

Чашихин О.В.<sup>1</sup>, Никулин П.А.<sup>2</sup>, Будыка М.Ф.<sup>1</sup>

1. ИПХФ РАН, г.Черноголовка

2. МГУ им. Ломоносова, г.Москва

В последние годы были разработаны методики синтеза квантовых точек CdS (КТ, QD) при помощи микроволновой активации. Микроволновое облучение позволяет нагревать реакционную смесь равномерно по всему объему. Таким образом, устраняется влияние градиентов температуры и концентрации, приводящих к ухудшению распределения получаемых наночастиц по размерам в классических коллоидных методиках синтеза КТ [1,2]. Кроме того, данный метод предположительно позволяет присоединение к образующимся квантовым точкам фотоактивного лиганда (в незначительных количествах добавленного к реакционной смеси) непосредственно при синтезе КТ без изменения структуры наночастиц.

В данной работе была осуществлена отработка методики микроволнового синтеза квантовых точек CdS. Изучено влияние относительного количества стабилизирующего агента (бензилмеркаптана) в реакционной смеси на спектральные и фотохимические свойства получаемых наночастиц. Показано, что при увеличении относительной концентрации стабилизирующего агента уменьшается размер получаемых КТ, а квантовый выход люминесценции КТ одного размера возрастает.

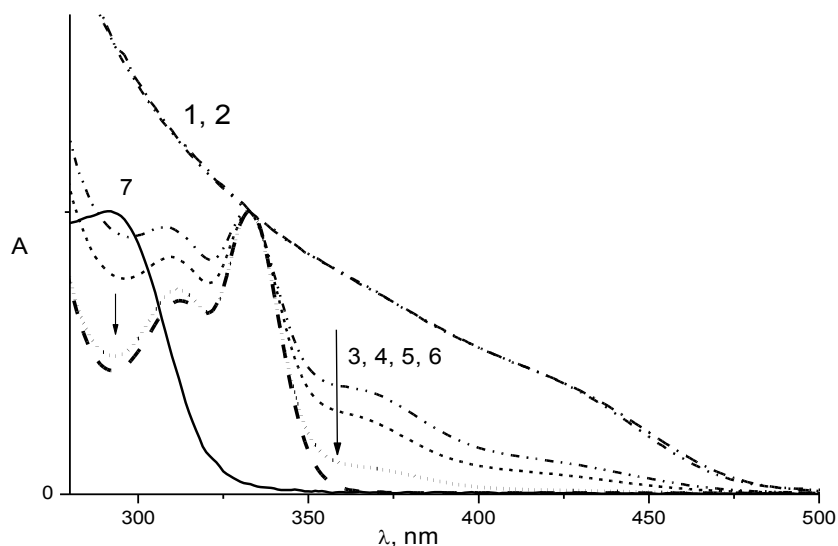


Рисунок. Спектры поглощения квантовых точек CdS образцов 1-7, спектры нормированы по максимуму.

### Литература.

[1] M. Majumder et al. // *Journal of Luminescence* 131 (2011) 2792–2802

[2] T. Xuan, X. Wang, J. Liu, H. Li, L. Pan, Z. Sun // *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 4550–4555

# Излучение суперпозиционного состояния резонансного фотона двухуровневым атомом в одномерном сверхдобротном нанорезонаторе

Чельцов В.Ф.

IoP (UK) EUROSCIENCE EPS

Изложены результаты теоретического анализа динамики спонтанного электродипольного излучения сверх-холодного двухуровневого атома в одномерном нанорезонаторе со слабо затухающей резонансной линейно поляризованной модой поля. Принято, что уход излучения из пустого резонатора происходит по экспоненциальному закону со скоростью  $\Gamma = kc/R$ , где  $k$ -коэффициент прозрачности одного из зеркал,  $c$ -скорость света в вакууме,  $R$ -расстояние между зеркалами. Величина  $\Gamma$  также называется пассивной линией пропускания частот пустым резонатором.

В нашем случае  $\Gamma \ll g$ - постоянной взаимодействия атома с полем излучения так что система «атом + поле излучения» является сильно связанной и излучает как единое целое. В теории используется формализм гриновских функций в версии В.Гайтлера, дополненный новым алгоритмом работы с каузальными  $\zeta$ - функциями, входящими в квантовые амплитуды в представлении взаимодействия. Алгоритм позволил получать точные решения уравнения Шредингера для данного класса задач. Исследуя в статье [1] динамику излучения для случая  $\Gamma \ll g$ , мы обнаружили на выходе из резонатора состояние излучения, вероятность которого давалась формулой

$$W = 2\pi^2 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega_k - \omega_a)^2 + (\Gamma/2)^2} [\delta(\omega_k - \omega_a + g) + \delta(\omega_k - \omega_a - g)]t \quad (1)$$

Это состояние мы назвали «суперпозиционным состоянием фотона», состоящим из двух компонент поля излучения с частотами  $(\omega_a \pm g)$  и расстоянием между ними  $2g \ll \omega_c = \omega_a$  - атомной частоты. Эти компоненты синхронно осциллируют в противофазе с проекцией суммарного спина на плоскость поляризации равным нулю, суммарной энергией и импульсом, равными их значениям для первоначального фотона. Излучение начинается с возникновения двух состояний поля в резонаторе и происходит самосогласованным образом с одновременным излучением и поглощением обеих компонент. Приняв в первом приближении резонатор идеальным с  $\Gamma = 0$ , мы нашли собственные значения энергии и собственные функции системы «атом +излучение» в виде (см.ссылки в [2] )

$$|E_{2,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,0\rangle \pm |1,1_k\rangle) \quad E_{2,1} = (\omega_a \pm g) \quad (2)$$

где  $|2,0\rangle$  состояние возбужденного атома,  $\pm|1,1_k\rangle$  -его нижнее состояние с излученным  $\omega_k \approx \omega_a$ -фотоном. Внутри резонатора эти состояния образуют стационарную линейную суперпозицию, создающую биения моды с частотой  $g$ .

Матричные элементы гамильтониана взаимодействия, взятые между этой суперпозицией и состояниями (2) дают компоненты двух антифазных

фотонов, связанных в биении моды. Туннелируя сквозь частично прозрачное зеркало наружу, биения распадаются на два фотона с частотами  $(\omega_a \pm g)$ , создавая три спектральные линии, осциллирующие с частотой  $g$ : центральную на частоте  $\omega_a$  и два сателлита на частотах  $\omega_a \pm g$ . Центральную, спадающую времени создают не успевшие распасться биения, амплитуда сателлитов возрастает, достигая максимума  $\frac{1}{2}$  к концу излучения. Все процессы подтверждены компьютерным моделированием с программой Maple-7 (см. [2].)

[1] V.F.Cheltsov, New Approach To the Exact Theory of Spontaneous emission in a Cavity, *Il Nuovo Cimento*, 17D, №1, pp.17-36 1995

[2] Cheltsov V.F. Conversion of resonance mode beatings in high-finesse nanocavity into pair of entangled photons, *Proc.of SPIE*, v.8766 pp.87660U1-87660U-7, Nanotechnology IV (April 24-25 2013, Grenoble, France)

## Новые высокоактивные в видимом диапазоне фотокатализаторы на основе $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ для выделения водорода из водных растворов этанола

Козлова Е.А.<sup>1,2,3</sup>, Марковская Д.В.<sup>1,2</sup>, Черепанова С.В.<sup>1,2,3</sup>, Герасимов Е.Ю.<sup>1,2,3</sup>

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. НГУ НОЦ ЭК, Новосибирск

Быстрое сокращение природного углеводородного сырья (нефть, газ, и уголь) определяет острую необходимость разработки новых альтернативных источников энергии. Одним из перспективных направлений является развитие водородной энергетики. Имеющиеся промышленные технологии конверсии углеводородов в водород экономически эффективны только для крупномасштабных производств. В то же время существует настоятельная необходимость в создании относительно маломощных электростанций водорода. Очень привлекательным для решения этой проблемы является фотокаталитическое расщепление воды с использованием энергии солнечного света. Наиболее широко в качестве катализаторов для фотокаталитического производства водорода используется диоксид титана, легированный благородными металлами. Основным недостатком  $\text{TiO}_2$  является его активность только под ближним УФ светом.  $\text{CdS}$ , имеющий более узкую запрещенную зону по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , является первым фотокатализатором, использованным для получения водорода под видимым светом. Повышение активности и стабильности фотокатализаторов на основе  $\text{CdS}$  может быть достигнуто путем катионного модифицирования сульфида ионами  $\text{Zn}$  и создания композитных систем с полупроводниками и даже с диэлектриками.

В работе были исследованы новые композитные системы типа  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  для фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола под видимым светом. Фотокатализаторы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, УФ-видимой спектроскопии. Кинетические зависимости выделения водорода были получены при облучении с длиной волны больше 420 нм. Впервые было показано, что фотокатализаторы  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  обладают более высокой активностью по сравнению с обычно используемыми составами  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  и  $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}$ .

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного Центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова.

## **Особенности кинетических эффектов поверхностной сегрегации атомов кадмия на границе механически обновляемого электрода из сплава Ag-Cd с раствором поверхностно неактивного электролита**

*Чоба М.А.<sup>1</sup>, Сафонов В.А.<sup>1</sup>, Алешин Ю.К.<sup>2</sup>*

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

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

Поверхностный состав сплавов обычно существенно отличается от объемного. Вопрос о «движущих силах» процесса поверхностной сегрегации (самопроизвольного выхода отдельных компонентов сплавов в поверхностный слой) и механизме его реализации представляет очевидный интерес для теории и практики. Это связано с тем, что именно поверхностная сегрегация компонентов играет определяющую роль в каталитических и коррозионных процессах, процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, при разработке специальных методов обработки поверхности металлов, при решении ряда технологических задач в микроэлектронике и т.д.

В представленной работе с использованием традиционных электрохимических методов (импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии) исследованы временные эффекты, которые наблюдаются на механически обновляемом электроде из сплава Ag-Cd в растворах поверхностно неактивных электролитов. Установлено, что с ростом времени контакта с момента обновления наблюдаются изменения измеряемых величин дифференциальной емкости на исследуемом электроде, которые свидетельствуют о протекании процессов обогащения поверхности атомами Cd, т.е. этот компонент проявляет поверхностно активные свойства. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о том, что поверхностная сегрегация кадмия обусловлена разницей величин обратимой работы образования поверхности компонентов сплава.

Предложен механизм, позволяющий вполне удовлетворительно интерпретировать особенности кинетики протекающих в металлической фазе процессов формирования равновесной границы раздела исследованного сплава с электролитом. Данный механизм включает в себя две стадии: (1) быстрый диффузионный выход атомов поверхностно активного компонента сплава (Cd) из объема в поверхностный слой и (2) более медленную стадию, связанную с формированием интерметаллидо- подобного соединения в поверхностном слое.

Результаты сопоставлены с полученными методом Оже электронной спектроскопии данными для границы того же сплава с вакуумом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант. 12-03-01027-а).



## Формирование Fe- и Co-содержащих каталитических суспензий для синтеза Фишера-Тропша *in situ* в реакционной среде

Чудакова М.В., Дементьева О.С., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.  
ИНХС РАН, Москва

В настоящее время одним из наиболее перспективных вариантов получения экологически чистых моторных топлив из ненефтяного сырья является синтез Фишера-Тропша (синтез углеводородов из оксида углерода и водорода) в присутствии катализатора, суспендированного в высококипящей углеводородной среде (сларри-реактор).

В ИНХС РАН разработан новый подход к синтезу каталитических суспензий, не склонных к седиментации и активных в синтезе Фишера-Тропша в условиях трехфазной системы. Каталитические металлсодержащие суспензии формируют непосредственно в дисперсионной среде (парафин C<sub>19</sub>-C<sub>31</sub>) различными методами: flash-пиролизом раствора прекурсора активного металла в реакционной зоне, термолизом обратных эмульсий и капельным термолизом прекурсора активного металла в токе инертного газа. Установлено, что на размер и, как следствие, на каталитическую активность Fe- и Co-содержащих суспензий влияют такие факторы как: способ формирования, природа прекурсора, содержание и концентрация Fe/Co, условия термолиза.

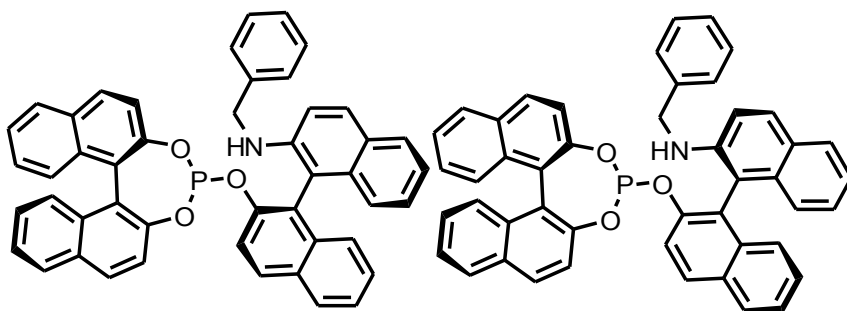
Разработанные методы позволяют сформировать устойчивые Fe- и Co-содержащие суспензии, проявляющие высокую активность в синтезе Фишера-Тропша в условиях сларри-реактора даже без промоторов. Конверсия CO на этих образцах превышала 85%, что существенно выше, чем конверсия CO на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%). Установлено, что в присутствии Co-содержащих суспензий, сформированных методом капельного термолиза, интенсивно протекал нехарактерный гидрокрекинг дисперсионной среды. Надо отметить, что главным отличием и Fe и Co катализаторов, приготовленных вышеописанными методами, является их высокая удельная производительность, которая в 2 и более раз превышает удельную производительность катализаторов, традиционно применяемых в сларри-реакторах. Этот факт, по всей вероятности, связан с наноразмерностью синтезированных контактов, в которых каждый отдельно взятый активный центр работает более эффективно, чем в катализаторах традиционных.

## Новые *P,N*-бидентатные лиганды на основе NOBIN как стереоселекторы в Pd-катализируемых асимметрических превращениях

Чучелкин И.В., Бочелюк М.С., Ваганова Ю.А.  
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

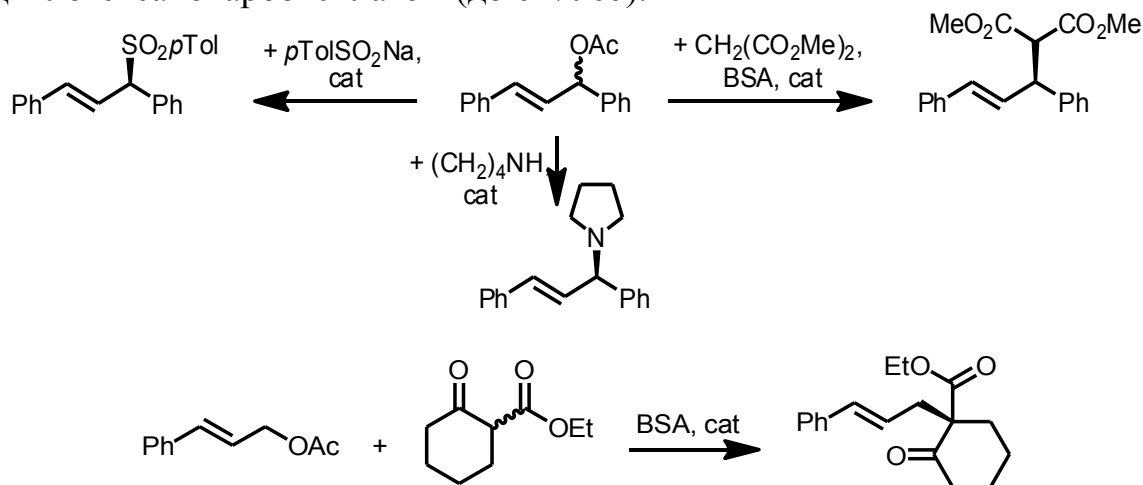
Лиганды фосфитной природы широко используются в Pd-катализируемых превращениях. Тем не менее, известно всего лишь несколько представителей этого класса веществ на основе NOBIN.

Нами были получены ранее не описанные *P,N*-бидентатные диастереомерные лиганды фосфитной природы, включающие в свою структуру фрагмент этого аминоспирта.



Эти вещества устойчивы в сухой атмосфере, легко очищаются методами флэш-хроматографии или кристаллизации.

Полученные соединения были протестированы в Pd-катализируемом асимметрическом аллильном замещении (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (до 88% *ee*) и алкилировании циннамилацетата этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом (до 62% *ee*).



## Совместное окисление метана и этилена в объемных проницаемых матрицах

Шаповалова О.В.<sup>1</sup>, Погосян Н.М.<sup>2</sup>, Погосян М.Дж.<sup>3</sup>, Арутюнов В.С.<sup>1</sup>

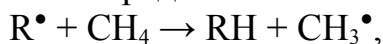
1.ИХФ РАН, Москва

2.РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

3.Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, Ереван

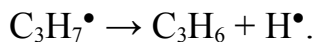
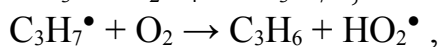
На мировом рынке ощущается острая нехватка пропилена и более тяжелых олефинов, потребность в которых растет значительно быстрее, чем в этилене, и в настоящее время удовлетворяется в основном за счет пиролиза все менее доступной и дорогой нефти. Разработка методов получения олефинов C<sub>3</sub>+ из легкого углеводородного сырья – этана и метана – имеет большое практическое значение.

В работе [1] было показано значительное влияние метана на состав продуктов окислительного крекинга этилена и пропана. Введение метана в реагирующую смесь значительно повышает выход пропилена, как предполагается, за счет участия в процессе окисления образующихся метильных радикалов



где R<sup>•</sup> это CH<sub>3</sub>O<sup>•</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>, H<sup>•</sup> и др.

Образование значительного количества метильных радикалов увеличивает выход всех продуктов реакции, кроме СО. При низких температурах метильные радикалы реагируют в основном с кислородом, образуя метилпероксидные радикалы, которые взаимодействуя с этиленом обеспечивают его эпоксицирование и формирование других кислородсодержащих продуктов. При более высоких температурах присоединение метильных радикалов к этилену приводит в основном к образованию пропильных радикалов, что повышает выход пропилена:



Одновременно нами были разработаны методы получения стабильных сверхбогатых пламен метана, стабилизированных поверхностью проницаемой матрицы, являющиеся эффективным источником метильных радикалов [2]. Комбинация этих результатов открывает перспективы создания принципиально новой технологии получения важнейших базовых нефтехимических продуктов – пропилена и более тяжелых олефинов – непосредственно из метана и этана.

Литература

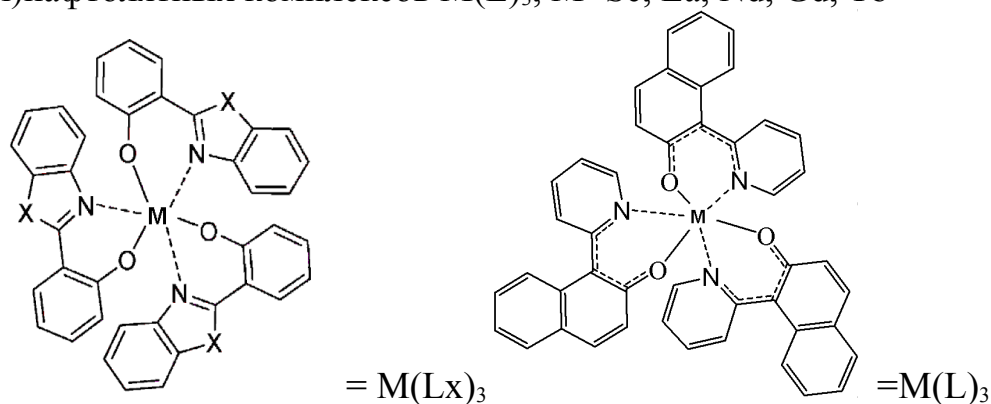
1. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. Хим. ж. Армении, 2009, т.62, №3-4, с. 316.
2. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. // Известия РАН., сер. хим. 2013. № 7. с. 1504.

## Применение методов теории функционала плотности для изучения строения и люминесцентных свойств N,O-хелатированных гомолептических комплексов редкоземельных металлов.

Шестаков А.Ф.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

Гомолептические N,O-хелатированные комплексы редкоземельных металлов не содержат молекул растворителя в координационной сфере, которые значительно ухудшают их люминесцентные свойства. Геометрия и электронная структура комплексов  $M(Lx)_3$ ,  $x=O$ , (2-(2-бензоксазол-2-ил)фенолят),  $x=NH$ , 2-(2-бензимидазо-2-ил) фенолят,  $x=S$ , (2(2-бензотиазол-2-ил) фенолят);  $M=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb$  и 1-(2-пиридил)нафтолятных комплексов  $M(L)_3$ ,  $M=Sc, La, Nd, Gd, Tb$



в основном и первом возбужденных состояниях изучена с помощью подхода теории функционала плотности с прицелом на проблему теоретического описания их люминесцентных свойств.

Все расчеты были основаны на неэмпирическом PBE функционале. Энергии и силы осцилляторов оптических переходов были рассчитаны с помощью зависящей от времени теории функционала плотности. Для расчетов, выполненных с учетом с учетом всех электронов, использовано скалярное релятивистское приближение, основанное на уравнения Дирака с исключенными спин-орбитальными эффектами, и расширенный полный 4-компонентный базис Ln [30s29p20d14f6g/9s8p6d3f1g], S [15s11p3d/4s3p1d], C,N,O [10s7p3d/3s2p1d], H [6s, 2p/2s1p].

Строение и геометрия рассчитанных комплексов находятся в хорошем соответствии с имеющимися рентгеноструктурными данными. Экспериментальные UV спектры поглощения и спектры люминесценции изучаемых комплексов согласуются с вычисленными характеристиками  $^1\pi-\pi^*$  и  $^3\pi-\pi^*$  состояний координированных лигандов. Лиганды содержат сильно поглощающие хромофоры и они могут быть легко использованы для сенсibilизирования лантаноидного излучения с меньшей энергией. В результате расчетов выявлен характер влияния молекулярной структуры на люминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов.

## Подход к химическому моделированию метанмонооксигеназы

Штейнман А.А.

ИПХФ РАН, г. Черногловка

Моделирование метанмонооксигеназы (ММО), осуществляющей мягкое и селективное окисление метана до метанола, до сих пор остается важной и нерешенной проблемой [1]. Наш подход к этой проблеме основан на представлении о мостиковом механизме активации  $O_2$  в биядерном активном центре железосодержащей растворимой ММО (sMМО) [2]. С целью создания структурной модели активного центра sMМО были сконструированы полидентатные каркасные динуклеирующие лиганды  $LH = [(PyCH_2)_2N(CH_2)_nO]_2C_6H_3COOH$ , где  $n=2,3$  и синтезированы биядерные  $\mu$ -оксо- $\mu$ -карбоксилатные комплексы железа(III), моделирующие окисленную форму sMМО [3]. Каждый такой октадентатный лиганд связывает два атома железа, давая комплексы **1** ( $n=2$ ) и **2** ( $n=3$ ), оставшиеся вакансии заполнены лабильными лигандами, в качестве которых выступают ионы экзогенного карбоксилата или молекулы воды. Эти комплексы катализировали окисление метана до метанола пероксидом водорода при комнатной или слегка повышенной температуре (2-7 оборотов катализатора при 20-60°) и в опытах с циклогексаном и цис-1, 2-диметилциклогексаном обнаруживали признаки монооксигеназного механизма [4]. Мы синтезировали комплекс железа(II) с тем же каркасным лигандом LH ( $n=2$ ) как возможную модель восстановленной формы sMМО и исследовали его взаимодействие с  $O_2$  и  $H_2O_2$  в присутствии и отсутствии алкана [5]. Согласно кристаллической структуре комплекса **3** во время формирования комплекса происходит выворачивание карбоксилата с образованием его необычной *анти,анти*-конформации, что приводит к удлинению расстояния  $Fe \cdots Fe$  и невозможности образования  $Fe-O-O-Fe$  интермедиата, необходимого условия для активации молекулярного кислорода. Вследствие этого комплекс **3**, в отличие от комплекса **1**, не воспроизводит ни структурные, ни функциональные черты активного центра sMМО, будучи неактивным в реакции окисления алканов пероксидом водорода или  $O_2$ . С этим обстоятельством может быть связана и низкая активность  $Fe(III)/H_2O_2$ -моделей, поскольку первоначально активные комплексы могут скатываться к неактивным вследствие недостаточной жесткости каркасного лиганда.

1. A. A. Shteinman. Bio-Inspired Methane Oxidation in “*Methane in the Environment: Occurrence, Uses and Production*”, Ed. A. Basile, Nova Sci. Publ., 2013, 322-357.
2. A. A. Shteinman, *FEBS Lett.*, 1995, **362**, 5-9.
3. E. A. Gutkina, V. M. Trukhan, C. G. Pierpont, S. Mkoyan, V. V. Strelets, E. Nordlander, A. A. Shteinman, *Dalton Trans.*, 2006, 492-501.

## Исследование фазовых превращений в процессе приготовления делафоссита $\text{CuAlO}_2$

*Штерцер Н.В.<sup>1,2</sup>, Хасин А.А.<sup>2,1</sup>, Пахарукова В.П.<sup>1,2</sup>, Минюкова Т.П.<sup>1</sup>,  
Юрьева Т.М.<sup>1</sup>, Докучиц Е.В.<sup>2,1</sup>*

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

Оксиды одновалентной меди  $\text{CuMO}_2$  со структурой делафоссита, привлекают к себе внимание исследователей в связи с их физико-химическими свойствами. Делафосситы меди – прозрачные в видимом диапазоне полупроводники р-типа, обладают люминесцентными и термоэлектрическими свойствами. От делафосситов меди с высокой дисперсностью можно ожидать каталитической активности в окислительных процессах.

Хорошо окристаллизованный делафоссит  $\text{CuAlO}_2$  может быть получен в результате твердофазной реакции между оксидом меди и оксидом алюминия при температуре более  $1000^\circ\text{C}$ . Однако в литературе описаны способы и низкотемпературного получения  $\text{CuAlO}_2$  [1,2]. Опираясь на данные литературы, в настоящей работе проводилось исследование фазовых превращений в ходе процесса получения делафоссита  $\text{CuAlO}_2$ . Способ приготовления заключался в смешении оксида  $\text{CuO}$  или гидрокарбоната меди ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ) и девятиводного нитрата алюминия с последующим нагреванием. Повышение температуры до  $130^\circ\text{C}$  приводит к образованию нитрата и основного нитрата меди, при этом на рентгенограмме не наблюдается полос, относящихся к соединениям, содержащим алюминий, лишь гало в области углов  $10\text{-}20\ 2\Theta$ . Образование нитрата меди подтверждается данными термического анализа, которые совпадают с известными данными о разложении нитрата меди в области температур  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  [3]. Дальнейшее нагревание образца до  $300^\circ\text{C}$  приводит к образованию хорошо окристаллизованного оксида  $\text{CuO}$ , при этом линий дифракции от кристаллической фазы, содержащей алюминий, на рентгенограмме не наблюдается. Полученные экспериментальные данные не подтверждают выводы работы [1]. Образование фазы делафоссита протекает лишь в области температур  $980\text{-}990^\circ\text{C}$  одновременно со снижением веса образца на  $1,1\text{-}1,2\ \%$ . Конечная смесь фаз содержит до  $69\ \text{масс.}\%$   $\text{CuAlO}_2$ ,  $16\ \text{масс.}\%$   $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $15\ \text{масс.}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  при проведении процесса в инертной атмосфере. При использовании воздуха содержание фазы  $\text{CuAlO}_2$  уменьшается до  $48\ \text{масс.}\%$ , появляется фаза  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuO}$  –  $21$  и  $20\ \text{масс.}\%$ , соответственно,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $11\ \text{масс.}\%$ .

1. L. Torkian, M.M. Amini, *Materials Letters*, V 63, 2009, 587-588
2. D.Y. Shahriari, A. Barnabe, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, *Inorganic Chemistry*, V40, 2001, 5734-5735
3. B.V. L'vov, A.V. Novichikhin, *Spectrochimica Acta Part B*, V50, 1995, 1459-1468

## Характеризация электроноакцепторных центров на поверхности сульфатированного оксида алюминия методом ЭПР

*Шуваракова Е.И.<sup>1,2</sup>, Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Оксид алюминия широко используется в катализе. На поверхности низкотемпературных фаз  $Al_2O_3$ , как известно, присутствуют кислотные и основные центры различных типов. Электронодонорные и электроноакцепторные центры могут быть исследованы методом ЭПР с применением соответствующих спиновых зондов. Этот метод основан на использовании специфических молекул, которые селективно взаимодействуют с поверхностными центрами, давая поверхностные парамагнитные частицы, наблюдаемые методом ЭПР.

В настоящей работе были исследованы зависимости концентраций электроноакцепторных центров различной силы от содержания сульфатов. Выработаны рекомендации по использованию спиновых зондов для тестирования электроноакцепторных центров различной силы. Предложен механизм процессов поликонденсации ароматических зондов на электроноакцепторных центрах поверхности, объясняющий наблюдаемые экспериментальные результаты.

Были исследованы образцы сульфатированного  $Al_2O_3$  с различным содержанием  $SO_3$  (2, 4, 8, 12, 16 вес.%). В качестве спиновых зондов использовались растворы антрацена ( $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л), перилена и гексаметилбензола ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в толуоле, а также чистый толуол.

Для проведения исследования были использованы две методики. Первая заключалась в исследовании изменения концентрации парамагнитных частиц от времени при комнатной температуре. Первое измерение проводилось непосредственно после активации образца, следующее через сутки и т.д. в течение недели. Вторая методика заключалась в исследовании изменения концентрации парамагнитных частиц после прогрева активированных образцов с зондами в течение 18 часов при температуре  $80^\circ C$ .

Было обнаружено, что концентрация и сила акцепторных центров значительно возрастают при увеличении концентрации нанесенных сульфатов. Наиболее сильные электроноакцепторные центры, тестируемые с помощью толуола сразу после адсорбции, обнаруживаются только при концентрации  $SO_3$  не ниже 4%. Наиболее слабые центры, тестируемые с помощью перилена, присутствуют на поверхности всех образцов, причем для образца с содержанием  $SO_3$  12 вес.% оно достигает  $3 \cdot 10^{19}$  центров/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты 12-03-00905 и 13-03-12227-офи-м).

## Роль электроноакцепторных центров в процессах деструктивной сорбции $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ на нанокристаллических $\text{MgO}$ и $\text{VO}_x/\text{MgO}$

*Шувараква Е.И.<sup>1,2</sup>, Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,3</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,3</sup>,  
Ильина Е.В.<sup>1</sup>, Володин А.М.<sup>1</sup>, Чесноков В.В.<sup>1,3</sup>*

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Фреоны, особенно не содержащие атомов водорода, очень стабильны и, как считается, способны разрушать озоновый слой. Поэтому разработка активных деструктивных сорбентов, способных разрушать их без ущерба для окружающей среды, представляет большой практический интерес. Как было показано ранее, небольшие количества ванадия, добавленные к нанокристаллическим аэрогелям  $\text{MgO}$ , повышают их активность в реакции деструктивной сорбции фреонов. Эта реакция характеризуется длительным индукционным периодом, который значительно сокращается при добавлении исследуемого промотера.

В реакции с  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  нами были исследованы образцы нанокристаллического оксида магния аэрогельного способа приготовления с содержанием ванадия 0, 1, 5, 10 масс.% (в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Образцы помещались в ампулу для измерений методом ЭПР, активировались в потоке азота в течение 1 часа, после чего проводилась реакция с фреоном, а затем адсорбция зонда. Исследование проводилось методом спиновых зондов с использованием в качестве зонда раствора перилена в толуоле ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Измерение концентрации активных центров проводили методом ЭПР непосредственно после адсорбции зонда и после прогрева в течение 18 часов при температуре  $80^\circ\text{C}$ .

Было обнаружено, что введение ванадия каталитически влияет на взаимодействие аэрогелей  $\text{MgO}$  с фреоном, ускоряя формирование активных центров на поверхности их наночастиц. Была обнаружена хорошая корреляция между скоростью реакции деструктивной сорбции и концентрацией электроноакцепторных центров.

На поверхности исходных образцов  $\text{MgO}$  и  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  электроноакцепторные центры отсутствовали. Их концентрация постепенно возрастала в ходе индукционного периода, достигая четко выраженного максимума в активном состоянии, когда протекала быстрая топохимическая реакция деструктивной сорбции. При этом по мере увеличения концентрация ванадия время достижения активного состояния сокращалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты 12-03-00905 и 13-03-12227-офи-м).



## Особенности генерации электронной спиновой поляризации радикалов в процессах тушения триплетных состояний молекул.

Сакун В.П., Гатин А.К., Шушин А.И., Овчинникова М.Я.  
ИХФ РАН, Москва

Проведен анализ эффективности неадиабатического механизма генерации химической (спиновой) поляризации электронов радикалов ( $R$ -ХПЭ) при спин-селективном тушении триплетных ( $T$ ) состояний молекул радикалами в конденсированной фазе в зависимости от вязкости среды. Генерация ХПЭ предполагалась обусловленной неадиабатическими переходами между кватертными ( $Q$ ) и дубленными ( $D$ ) термами спин-гамильтониана  $TR$  пар. Переходы индуцируются флуктуирующим взаимодействием нулевого поля ( $T$ -состояния) в областях пересечения  $Q$ - и  $D$ -термов.

Полученное простое выражение для эффективной вероятности генерации  $TR$ -ХПЭ (в объемных процессах) демонстрирует высокую эффективность  $TR$  механизма ХПЭ. Предсказан монотонный рост вероятности ХПЭ радикалов  $P_e(D_r)$  с уменьшением коэффициента относительной  $TR$  диффузии  $D_r$  вплоть до величины  $P_e(D_r \rightarrow 0) = 1/3$  существенно большей, чем термическая поляризация при комнатной температуре  $P_{et}$  ( $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ ). Полученное выражение удобно представляется в виде формулы для обратной поляризации  $P_e^{-1}(D_r) = 3 + D_r/D_0$ , в которой  $D_0$  - параметр, размерности коэффициента диффузии. Предсказания этой формулы находятся в хорошем согласии с экспериментальными [2]. Наблюдаемые в этих экспериментах значения геминальной ХПЭ радикалов оказались очень большими  $P_e > 10^2 P_{et}$ , что является подтверждением высокой эффективности предложенного  $TR$  механизма ХПЭ. Этот факт особенно важен в связи с возможной реализацией этого механизма при генерации спиновой поляризации в органических полупроводниках.

- [1]. A. I. Shushin, Mol.Phys. 100(2002)1303; Phys. Rev. B 84, 115212 (2011).  
[2]. Y. Kobori, et.al., J. Phys. Chem. A 102(1998)516;

## **Аномальная миграция поляронов в неупорядоченных органических полупроводниках и ее проявление в магнитных эффектах**

*Шушин А.И., Чайкина Ю.А., Кирсанкин А.А., Кожушнер М.А.*  
ИХФ РАН, Москва

Теоретически проанализированы особенности аномальной (дисперсионной) миграции поляронов ( $P$ ) (т.е. электронов и дырок) в неупорядоченных органических полупроводниках и проявление этих особенностей в магнитных эффектах в проводимости полупроводников. В соответствии с результатами исследований, наиболее важной причиной влияния слабых магнитных полей на фотопроводимость является их влияние на  $PP$  - рекомбинацию (рекомбинацию электронов и дырок), которая представляет собой спин-селективный процесс.

В рамках подхода, основанного на модели непрерывных во времени случайных блужданий (CTRW-модели), показано, что аномальная (дисперсионная) миграция, которая в CTRW-модели описывается медленно спадающим распределением времен ожидания прыжка  $\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ , существенно проявляется в магнитозависимости выхода  $PP$ -рекомбинации и, таким образом, проводимости. Особенности этого влияния пояснены на примере зависимости выхода рекомбинации от магнитного поля, предсказываемой в рамках  $\Delta g$  - механизма магниточувствительности.

## Структура и фазовое поведение смесей самоорганизующихся секторообразных дендронов и виологена

Мещанкина М.Ю.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Щербина М.А.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>, Бегинн У.<sup>3</sup>, Асафтеи С.<sup>3</sup>

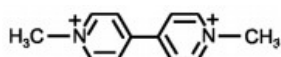
1. ИСПМ РАН, Москва

2. НИЦ «Курчатовский институт», Москва

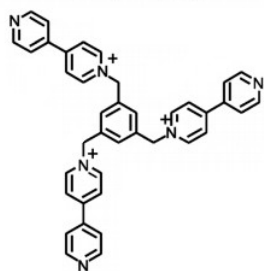
3. Universität Osnabrück, Neuer Graben 29, 49074 Osnabrück, Germany

Исследование общих закономерностей процессов самосборки и самоорганизации, основанных на молекулярном распознавании эндо- и экзорецепторов и спонтанном образовании функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий является одной из важнейших проблем современной науки о полимерах. Для разработки методов дизайна и направленного синтеза самоорганизующихся систем необходимо систематическое исследование структуры и свойств модельных групп и классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных группировок, изучение влияния различных факторов на процессы самосборки в веществе.

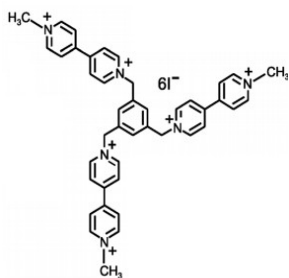
Нами проведен сравнительный анализ фазового поведения смесей самоорганизующихся секторообразных дендронов (3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфонат цезия) и виологенов различного химического строения. Построена модель взаимной организации дендронов разного типа и формирования ими двумерной колончатой гексагональной мезофазы.



$MV^{2+}$



$V^{3+}$



$MV^{6+}$

## **Увеличение чувствительности и избирательности модифицированного спектрометра подвижности ионов для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ**

*Эпинатьев И.Д.*  
ИХФ РАН, Москва

В последнее десятилетие для поиска взрывчатых веществ (ВВ) интенсивно развивается метод спектрометрии подвижности ионов (СПИ), называемой иногда, дрейфовой спектрометрией, основанный на измерении в газовой фазе подвижностей ионов, образованных тем или иным способом из молекул анализируемого соединения (аналита).

При контроле за перемещением ВВ очень важным аспектом является возможность, как установления факта присутствия ВВ в определенном ограниченном пространстве (на складе, в контейнере, в группе предметов багажа, ящиков, коробок), так и способность распознать конкретное ВВ в местах его расположения. Большой интерес представляют недорогие портативные переносные устройства с автономным питанием.

Однако у выпускаемых приборов имеется существенный недостаток, связанный со слабой селективностью, другими словами, с помощью такого анализатора можно установить факт наличия ВВ, но не всегда распознать какое именно из них обнаружено.

В тоже время важным преимуществом анализаторов, основанных на этом методе, является то, что не требуется создания высокого вакуума. Это существенно упрощает их конструкцию по сравнению с другими аналитическими устройствами, в которых используются процессы ионизации, например, таких как масс-спектрометры, хроматомасс-спектрометры, электронные спектрометры.

Макетный образец модифицированного СПИ был разработан для решения задачи повышения чувствительности и избирательности метода. Модификация позволила решить две ключевые проблемы:

- повысить чувствительность и избирательность при детектировании газообразных компонентов в воздушной среде за счет предложенной конструкции предварительного концентратора, основу которого составляет пленка молекулярно-импринтированного полимера, нанесенная на рабочую поверхность пьезопластины;

- улучшить информативность и скорость обработки поступающей на дисплей оператора информации об обнаруженном ВВ путём реализации способа представления спектров подвижности ионов в форме круговых диаграмм образов с применением специальных алгоритмов оценки вероятностей достоверного обнаружения ВВ и ложного срабатывания системы.

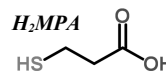
## EXAFS- исследование комплекса $\text{Bi(III)}$ с 3-меркаптопропионовой кислотой ( $\text{H}_2\text{MPA}$ ) в растворе $\text{HClO}_4$ и твердого комплекса $\text{Bi}$ , содержащего ( $\text{MPA}$ )

Эренбург С.Б.<sup>1</sup>, Трубина С.В.<sup>1</sup>, Петров А.И.<sup>2</sup>, Дергачев И.Д.<sup>2</sup>, Головнев Н.Н.<sup>2</sup>

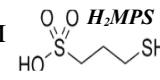
<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>ИЦММ Сибирского Федерального Университета, Красноярск, Россия

Как и многие другие кислоты, содержащие меркаптогруппы,  $\text{H}_2\text{MPA}$  является биологически активным реагентом [1]. При исследовании биологических свойств комплексов, содержащих такие группы, весьма существенными оказываются структурные характеристики, связанные с их существованием в различных твердых формах и в растворах. С использованием метода EXAFS- спектроскопии, позволяющего характеризовать объекты, не имеющие дальнего порядка упорядочения [2, 3], проведено сравнительное исследование структуры комплекса  $\text{Bi(III)}$  с 3-меркаптопропионовой кислотой ( $\text{H}_2\text{MPA}$ ) в 1.5M растворе хлорной кислоты и твердого комплекса  $\text{Bi}$ , содержащего ( $\text{MPA}$ ). Спектры получены с использованием СИ ВЭППЗ ИЯФ СО РАН. На основании результатов наших предыдущих исследований [3] в ближайшем окружении атома  $\text{Bi}$  рассматривались атомы S и O.



Установлено, что в твердом комплексе лиганды координированы к висмуту двумя атомами серы, а также четырьмя атомами кислорода на двух различных расстояниях. Предположено, что два лиганда ( $\text{MPA}$ ) координируются к атому висмута атомами серы и кислорода (с расстояниями 2.50 Е и 2.36 Е, соответственно) аналогично нашим предыдущим расчетам в [3] для комплексов с 3-меркаптопропансульфоной кислотой  $\text{H}_2\text{MPS}$ , причем расстояние  $\text{Bi-O}$  меньше, чем расстояние  $\text{Bi-S}$  в отличие от наших предыдущих результатов [3]. Следует отметить, что в окружении атома висмута находятся еще два атома кислорода на расстоянии 2.74 Е. Справедливость такой модели подтверждается также увеличением интенсивности «белой» линии в XANES спектре образца с лигандом  $\text{MPA}$  по сравнению со спектром твердого комплекса с лигандом  $\text{MPS}$ , что свидетельствует о дополнительном переносе электронного заряда с атома висмута на атомы кислорода при уменьшении расстояний  $\text{Bi-O}$ . В растворе к атому висмута координированы три лиганда ( $\text{MPA}$ ) с межатомными расстояниями  $\text{Bi-S}$  2.51 Е и  $\text{Bi-O}$  2.70 Е аналогично комплексу висмута с ( $\text{H}_2\text{MPS}$ ) в растворе с близкими  $\text{Bi-S}$  и  $\text{Bi-O}$  межатомными расстояниями [3].



[1] Miloslava Netopilovb, Jaroslav Drl̃ata, Hana Kubovb, Pavel Mareľ. // Original Research Article Epilepsy Research, 1995, Vol. 20 (3), 179-184.

[2] С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, Н.Н. Головнев. // Журн. Физ. Химии, 2013, Vol. 63, (3), 475-479.

[3] A.I. Petrov, N.N. Golovnev, S.V. Trubina, S.B. Erenburg, I.D. Dergachev. Journal of Coordination Chemistry, 2013, Vol. 66, (23), 4188-4198.

**ЭПР исследование взаимного влияния спиновых носителей зарядов в полимерных композитах на основе полианилина, предельно допированного *n*-толуолсульфокислотой, и поли-(3-додецилтиофена).**

*Юданова Е.И., Криничный В.И., Богатыренко В.Р.*  
ФГБУН ИПХФ РАН, г.Черноголовка

Изменение спинового состояния проводящей полимерной матрицы может быть осуществлено добавлением в неё еще одного или нескольких спиновых ансамблей. Ранее нами было показано [1], что в качестве основного спинового резервуара может быть успешно использован полианилин, в матрице которого стабилизируются поляроны  $P_1^{*+}$  при её предельном допировании *n*-толуол-сульфокислотой (ПАНИ:*n*ТСК). В качестве второго компонента многоспиновой системы может быть использован поли(3-додецилтиофен) (ПЗДТ), модифицированный производным фуллерена, метиловым эфиром 6,6-фенил- $C_{61}$ -бутановой кислоты (МЭФБК), применяемый в качестве модельной системы в органической фотовольтаике. В настоящей работе представлены результаты исследования методом ЭПР-спектроскопии в широком (77 – 300 К) температурном диапазоне магнитных, релаксационных и динамических параметров спиновых носителей заряда, стабилизированных в ПАНИ:*n*ТСК, а также фотоиндуцированных в объемных гетеропереходах композитов ПЗДТ:МЭФБК и ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДТ:МЭФБК. Спиновые носители зарядов - поляроны  $P_2^{*+}$  и анион-радикалы метанофуллерена  $mC_{61}^{*-}$ , возникающие при освещении объемного гетероперехода ПЗДТ:МЭФБК, пространственно разделяются в силу высокой подвижности поляронов. Поляроны  $P_2^{*+}$ ,двигающиеся вдоль цепи ПЗДТ, взаимодействуют с поляронами  $P_1^{*+}$ , стабилизированными на соседних полимерных цепях ПАНИ:*n*ТСК. Процесс спинового обмена в композитах ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДТ:МЭФБК определяется взаимным влиянием спиновых носителей зарядов и структурно-морфологическими изменениями в этих системах, что проявляется в различии температурных зависимостей параметров ЭПР обоих поляронов  $P_1^{*+}$  и  $P_2^{*+}$ . Показано, что обменное взаимодействие и релаксация парамагнитных центров определяются активационной прыжковой подвижностью  $P_2^{*+}$  вдоль цепей ПЗДТ и содержанием ПАНИ в композите ПАНИ:*n*ТСК/ПЗДТ:МЭФБК. Работа выполнена при поддержке Проекта РФФИ № 12-03-00148а.

1. Krinichnyi V.I, Yudanov E.I., Wessling B. Synt.Met., 2013, V.179, P.67.

## Влияние ионизации на упругие свойства однослойных углеродных нанотрубок: квантовохимическое исследование

Юрьев М.Ю., Петрушенко И.К.  
ИрГТУ, Иркутск, Россия

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – идеальные наноструктуры с уникальными свойствами. Одно из основных их применений - использование в качестве армирующего компонента в сверхпрочных композиционных материалах. Однако малоизученным все еще остается вопрос влияния ионизации на структурные и механические свойства ОУНТ. С целью его детального изучения нами в рамках теории функционала плотности были проведены квантовохимические расчеты модельных ОУНТ, были получены их оптимизированные геометрии, а также рассчитаны модули упругости и коэффициент Пуассона.

В таблице приведены результаты DFT PBE/SVP расчетов для модулей Юнга ( $Y$ ), объемного модуля упругости ( $K$ ), модуля сдвига ( $G$ ), а также коэффициента Пуассона ( $\nu$ ) как для нейтральной, так и ионизированной ОУНТ.

Таблица. Упругие характеристики ОУНТ.

	Нейтральная ОУНТ		Ионизированная ОУНТ	
	Данная работа	Литературные данные	Данная работа	Литературные данные
$Y$ , ТПа	1.02	1.02-1.03 [1]	0.92	-
$\nu$	0.11	0.12-0.16 [2]	0.09	-
$K$ , ТПа	0.43	0.45–0.58 [1]	0.37	-
$G$ , ТПа	0.46	0.50–0.78 [1]	0.42	-

Наблюдается хорошее согласие расчетных и литературных данных для нейтральной ОУНТ. Для ионизированной ОУНТ можно отметить заметное уменьшение величин всех исследуемых параметров. Мы видим, что удаление даже одного электрона ведет к заметным перестроениям идеального каркаса нанотрубок, снижая их упругие свойства. Уменьшение значений  $Y$  и  $\nu$  при однократной ионизации соответственно на 10 и 18 процентов говорит о том, что необходимо очень избирательно подходить к выбору упрочняющих компонентов композитных материалов, которые будут подвергаться воздействию ионизирующего излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31231 мол\_а.

[1] K.Z. Milowska, J.A. Majewski, PCCP., 2013, **15**, 14303.

[2] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, Phys Rev B, 1999, **59** (19), 12678.

## Зависимость проводящих свойств полимерного электролита ДАК-ПЭГ - $\text{LiBF}_4$ – ионная жидкость ( $\text{BMIBF}_4$ и $\text{EMIBF}_4$ ) от состава

Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатова А.А., Шувалова Н.И.  
ИПХФ РАН, Черноголовка

Исследована взаимосвязь состава и физико-химических свойств сетчатых полимерных электролитов (ПЭ) на основе диакрилат полиэтиленгликоля (ДАК-ПЭГ,  $M_n=575$ ) и соли  $\text{LiBF}_4$  с введением ионных жидкостей (ИЖ): 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат ( $\text{BMIBF}_4$ ) и 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат ( $\text{EMIBF}_4$ ).

Синтез сетчатых полимерных электролитов проводили радикальной полимеризацией ДАК-ПЭГ в среде ИЖ в присутствии перекиси бензоила (1 мас.%) в течение 3-х часов при  $80^\circ\text{C}$ . Количество соли  $\text{LiBF}_4$  во всех составах составляло 1 Моль.

Была исследована температурная зависимость проводимости ПЭ от количества и вида ИЖ (рис.1) и зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) полимерных электролитов от количества введенной ИЖ. Найдено, что для состава ДАК-ПЭГ:ИЖ=1:1 по молям температура стеклования ПЭ сопоставима с  $T_g$  ДАК-ПЭГ – полимера ( $32^\circ\text{C}$ ), в то время как при добавлении 2,5 и 6,5 молей ИЖ к 1 молю ДАК-ПЭГ температура стеклования ПЭ приближается к  $T_g$  исходных ИЖ (менее  $-70^\circ\text{C}$ ). Это приводит к существенному увеличению проводимости (см.рис.1) и делает такие ПЭ перспективными для литиевых источников тока, работающих в широком интервале температур.

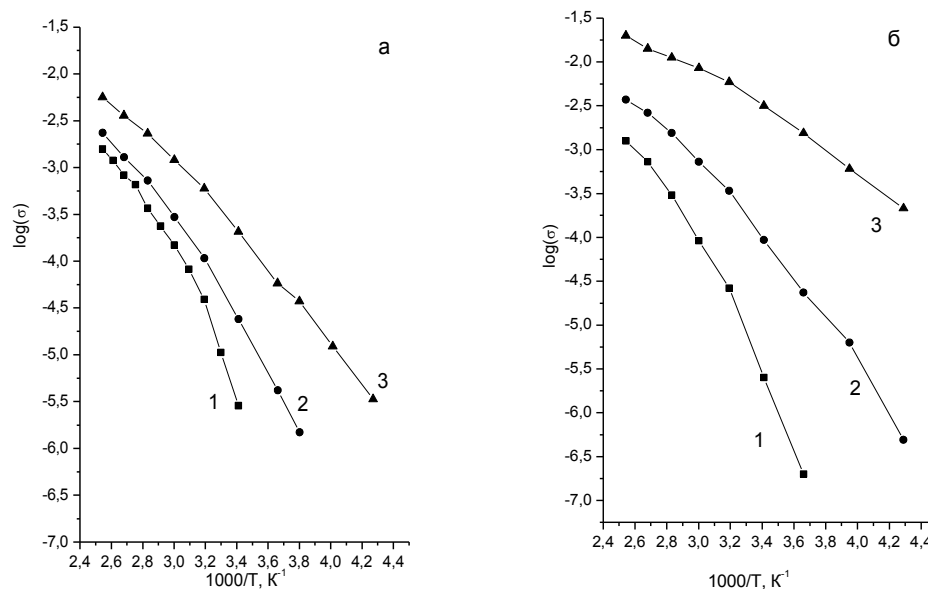


Рис.1. Аррениусовская зависимость проводимости ПЭ с введением  $\text{BMIBF}_4$  (а) и  $\text{EMIBF}_4$  (б), где соотношение ДАК-ПЭГ:ИЖ по молям: 1 – 1:1, 2 – 1:2.5, 3 – 1:6.5.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 13-03-00698.