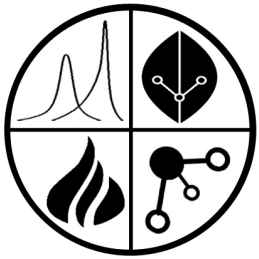
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РАН

УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Сборник тезисов докладов на
II Всероссийской молодежной конференции



ЧЕРНОГОЛОВКА
19–24 мая 2013 года

УДК 53; 54; 57; 66
ББК 22; 24; 282
У781

Редакционная коллегия:

академик *С.М. Алдошин,*
чл.-корр. РАН *Г.Б. Манелис,*
чл.-корр. РАН *В.Б. Минцев,*
С.А. Курочкин, Е.А. Салганский, А.Е. Тарасов, Л.В. Авдеева,
Л.М. Николенко, М.В. Цветков, Д.Н. Корчагин, А.В. Левченко.

У781 **Успехи химической физики:** Сб. тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции, 19–24 мая 2013 г. — М.: Издательская группа «Граница», 2013. — 264 с.

ISBN 978-5-94691-544-1

В сборнике тезисов представлены материалы II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» по направлениям: строение вещества и структура твердых тел; кинетика и механизм сложных химических реакций; катализ; состояние вещества в экстремальных условиях; химическая физика процессов горения и взрыва, процессов образования и модификации полимеров, биологических процессов и систем, супрамолекулярных и наноразмерных систем; научные основы создания новых материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями, новых химико-технологических процессов; новые и возобновляемые источники энергии; альтернативная энергетика.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, № 13-03-06806 мол_г.

УДК 53; 54; 57; 66
ББК 22; 24; 28

ISBN 978-5-94691-544-1

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, 2013
© Издательская группа «Граница», 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Химическая физика процессов горения и взрыва. Состояние вещества в экстремальных условиях 5

Кинетика и механизм сложных химических реакций. Катализ 43

Строение вещества и структура твердых тел 75

Строение, фазовый состав и физико-химические свойства лигнинов и продуктов их модификации 104

Химическая физика супрамолекулярных и наноразмерных систем 107

Химическая физика процессов образования и модификации полимеров 129

Химическая физика биологических процессов и систем 170

Научные основы создания новых материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями 188

Научные основы новых химико-технологических процессов 238

Новые и возобновляемые источники энергии. Альтернативная энергетика 248

Авторский указатель 259

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА. СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

ИЗУЧЕНИЕ ГОРЕНИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ ПРИСАДОК

Азатян В.В., Сайкова Г.Р., Пугачев Д.В., Балаян Г.В.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: pugachev83@gmail.com

Проблема предотвращения взрывов и воспламенения метано-воздушных смесей на сегодняшний день является крайне актуальной в различных областях промышленности. В научных работах, проводящихся в ИСМАН РАН показано, что конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц определяет основные закономерности горения газов как и при низких давлениях, так и при атмосферном давлении, что является важным в условиях практического применения. Это дает возможность управлять процессом горения с помощью малых химически активных присадок.

В данной работе приведены результаты по ингибированию воспламенения и горения метано-воздушных смесей с помощью экономически выгодных ингибиторов. В качестве ингибиторов использовались комбинированные двухкомпонентные присадки.

Проведение реакции осуществлялось в замкнутом цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12,6 см и высотой 25,2 см. Рабочая смесь составлялась в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. Инициирование горения производилось искрой между электродами, с энергией импульса 1,8 Дж. С момента инициирования горения и до его завершения одновременно производилась регистрация сигналов давления и хемилюминесценции при помощи двухлучевого осциллографа. Максимальная скорость роста интенсивности хемилюминесценции достигается быстрее, чем максимальная скорость роста давления, т.е. роста саморазогрева смеси.

Показано, что введение в метано-воздушные смеси двухкомпонентной присадки предотвращает воспламенение и горение этой смеси, а также позволяет регулировать интенсивность горения. Датчики не регистрируют сигналов давления и хемилюминесценции. Выявлено сужение концентрационного предела распостронения пламени в водородо-воздушных смесях.

Актуальность полученных данных состоит в том, что предложенные ингибиторы нетоксичные и недорогие, а также эффективно устраняют неконтролируемые взрывы ментана.

О ВОЗНИКНОВЕНИИ ЭДС ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ТИТАН-САЖА И ТИТАН-АЛМАЗ

Баринов В.Ю., Щербаков В.А.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: vilas1984@mail.ru

Отсутствие безинерционных методов затрудняет изучение быстро протекающих процессов экзотермического взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах. С этой точки зрения значительный интерес представляют данные об ЭДС, возникающей при горении гетерогенных конденсированных систем. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию возникновения ЭДС при горении смесей титан-сажа и титан-алмаз.

Эксперименты проводили в реакционной пресс-форме, снабженной системой инициирования реакции, в условиях квазистатического сжатия. Скорость горения гетерогенных систем определяли по изменению электрического сигнала, возникающего в ходе горения. Для измерения ЭДС на торцах образца на расстоянии 15 мм друг от друга устанавливались электроды из фольги никеля толщиной 100 мкм. Возникающий при горении электрический сигнал усиливали и записывали в памяти компьютера. Контрольные измерения скорости горения осуществляли с помощью кварцевых световодов диаметром 100 мкм. Один из концов световода устанавливали в образце рядом с электродом, а другой с фотодиодом. Возникающее во фронте горения световое излучение по световодом передавалось на светочувствительный элемент фотодиода.

Установлено, что при горении смеси титан-сажа ЭДС имеет положительную полярность, а длительность электрического сигнала соответствует времени горения. Возникновение ЭДС обусловлено формированием градиента температуры. Отклонение от стехиометрии в сторону уменьшения или увеличения содержания углерода в исходной смеси приводит к уменьшению скорости горения. Первый предел горения достигается при содержании сажи 0,4 моля, а второй - 3,5 моля.

Показано, что возникновение ЭДС при горении смеси, содержащей титан и алмаз, зависит от мольного содержания алмаза в реакционной смеси. При горении смеси с мольным содержанием алмаза $C_{алм}/Ti<2$ ЭДС возникает с положительной полярностью и амплитудой 35–40 мВ, а при $C_{алм}/Ti>3$ – с отрицательной полярностью и амплитудой ≈1В. Качественное изменение параметров ЭДС обусловлено изменением электропроводности гетерогенной смеси. Смесь, содержащая $C_{алм}/Ti<2$, является проводником, а при $C_{алм}/Ti>3$ – диэлектриком. Поэтому, в первом случае ЭДС возникает так же, как при горении смеси титан-сажа. Во втором случае реализуется другой механизм возникновения ЭДС. Электрический сигнал возникает, когда фронт горения приближается ко второму электроду (время горения много больше времени проявления электрического сигнала) и связан с наличием статического заряда на поверхности частиц алмаза, обеспечивающего высокие значения ЭДС.

Изучено влияние фазового превращения алмаза в графит на скорость горения. Показано, что скорость горения стехиометрической смеси титан-сажа значительно превышает скорость горения смеси титан-алмаз. Это связано с низкой реакционной способностью порошка детонационного алмаза по сравнению с сажей. Однако пределы горения смесей титан-сажа и титан-алмаз практически совпадают. Установлено, что вблизи предела горения происходит фазовое превращение алмаза в графит, в результате которого увеличивается реакционная способность углерода и, соответственно, увеличивается скорость горения.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

Безручко Г.С.[1], Разоренов С.В.[1], Попов М.Ю.[2]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия*
E-mail: bezgs@ficp.ac.ru

Хорошо известно, что прочностные свойства конструкционных материалов сильно зависят от их внутренней структуры, технологии получения и обработки, использования различных добавок. Использование фуллеренов в качестве добавки к некоторым материалам может повышать их прочностные характеристики, например, микротвердость или предел текучести, в несколько раз [1,2].

Исследования проводились с исходными образцами алюминия и меди, спрессованными из порошка при давлении 5-7 Кбар и с образцами из смеси исходного алюминиевого и медного порошка и фуллерена C_{60}. Смесевые образцы с фуллереном прессовались при 10 Кбар для алюминиевых и температуре 280°C и 7 Кбар для медных образцов при температуре 450°C. Для всех образцов проводилось измерение плотности, скорости звука и макротвердости. Измерения исходных характеристик образцов показали, что добавка 5% фуллерена к алюминию и 2% фуллерена к меди приводит, во-первых, к снижению плотности как алюминиевых (на ~3%), так и медных (на ~11%) образцов, и, во-вторых, к сильному росту твердости. Для алюминиевых образцов добавка C_{60} привела к росту твердости практически в три раза от значения 27.1 до 98.9, тогда как для медных образцов – примерно в 1.3 раза от значения 86.3 до 108.9.

Ударноволновое нагружение образцов толщиной 2 мм проводилось ударом алюминивой пластины толщиной 0.4 мм, разогнанной до скорости 0.66 м/с с помощью генератора ударных волн. Измерения прочностных свойств основаны на регистрации профилей скорости свободной поверхности лазерным допплеровским измерителем скорости VISAR и их последующем анализе.

Анализ волновых профилей показал, что добавка в исходные алюминиевые образцы 5% по весу фуллерена C_{60} приводит к росту на порядок его динамического предела упругости. Смесевые образцы меди также демонстрируют многократное увеличение предела упругости по сравнению с технической медью. Рассчитанные из профилей скорости значения предела упругости составляют 0.82 – 1.56 ГПа для алюминиевых образцов и 1.35 – 3.46 ГПа для медных образцов, в зависимости от пористости образцов. Динамическая (откольная) прочность как алюминиевых, так и медных образцов с добавками фуллерена, как и ожидалось, уменьшается примерно в 3 раза. Падение прочности связано с влиянием твердых частиц фуллерена на процесс динамического разрушения при высокоскоростном растяжении, как концентраторов растягивающих напряжений в материале, на которых происходит зарождение и развитие повреждений в материале, приводящее к его макроразрушению – отколу.

1. *Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenenkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., and Zaitsev V.* // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. 2010. V. 108. 094317.
2. *Medvedev V.V.,·Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenenkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D.* // Appl Phys A. 2011.

ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИСТЕЧЕНИЯ РАЗНЫХ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ И СТРОЕНИЮ ГАЗОВ ИЗ ОТВЕРСТИЙ И СОПЕЛ

Боровской А.М.
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: borovskoi.alex@mail.ru

В последние десятилетия широко используются генераторы низкотемпературной плазмы, предназначенные для нагрева газов до высоких температур. Их принцип действия в том, что электрическая дуга температурой в несколько тысяч градусов взаимодействует с плазмообразующим газом, интенсивно нагревая его; при этом вихревая стабилизация дуги обеспечивает сжатие столба дуги и его фиксацию по оси канала плазмотрона, а плазмообразующие среды по химическому воздействию на электроды плазмотрона разделяют на инертную, восстановительную и окислительную группы. При работе в инертной среде, например, с аргоном или гелием, вольфрамовые электроды плазмотронов практически не изнашиваются; а их плёнкозащитные катоды обладают высокой стойкостью в активных средах, например, в воздухе, в углекислом газе или в азоте. В этой связи актуально выявление зависимостей газодинамических параметров рабочих газов от их химического состава и строения при различных условиях их истечения из отверстий и сопел. Поэтому проводились такие исследования для высоковольтных плазмотронов переменного тока мощностью до 10 кВт, причём скорость истечения газа менялась от 10 до 1000 м/с, но не превышала скорости звука, и решалась задача изменения геометрических параметров канала истечения для достижения звуковой скорости газа с целью увеличения интенсивности охлаждения и сжатия столба электрической дуги плазмотрона. Были численно рассчитаны истечения воздуха, углекислого газа, азота, кислорода, водорода, параводорода, фтора и аргона. Упрощённая схема опытной установки представляет собой цилиндрический канал диаметром $D_1 = 25мм$ с выходным отверстием диаметром D_2, из которого истекает газ; температура которого внутри трубы $T_1 \in [2500K;4000K]$; а на выходе давление газа $p_2 \sim 10^5 Па$. Диаметр отверстия D_2 необходимо подобрать так, чтобы на выходе газ разогнался до звуковой скорости с массовым расходом $Q_m = 3г/с$. В результате этих исследований были получены графические зависимости диаметра выходного отверстия от температуры газа внутри трубы для идеальных газов и газов с учётом Ван-дер-Ваальсовского приближения, которые почти совпадают для всех исследуемых газов, т.к. их температуры внутри трубы превышают своё критическое значение. Графики, полученные для реальных газов, заметно отличаются от аналогичных для идеальных случаев; при этом зависимости диаметра выходного отверстия от температуры внутри трубы для идеальных случаев представляют собой выпуклые параболы; а для большинства исследуемых реальных газов – это сложные кривые. Графические зависимости температуры исследуемых газов на выходе T_2 от их температуры внутри трубы T_1 для идеальных и реальных случаев также заметно отличаются друг от друга; т.к. для идеальных газов и газов с учётом Ван-дер-Ваальсовского приближения они представляют собой прямые, а для большинства исследуемых реальных газов – это сложные кривые, кроме азота и аргона, графики которых также прямолинейны. Газодинамические зависимости, характеризующие распределения скорости и температуры вылетевшей и распространяющейся в покоящейся воздушной среде при температуре 20ºС и нормальном атмосферном давлении газовой струи вдоль её оси, продемонстрировали постоянство её скорости на расстоянии от выходного отверстия или сопла не более $6{,}4 \cdot D_2$ и постоянство её температуры на расстоянии не более $7 \cdot D_2$. Далее вдоль оси вылетевшей газовой струи наблюдается резкое снижение скоростей и температур исследуемых газов; при этом совпадение скоростей вылетающих реальных газов с идеальными в данных условиях достаточно убедительно, но не наблюдается совпадения их температур с идеальными в этих же условиях.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЗВЕСИ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Дементьев А.А., Крайнов А.Ю.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: daa024@ftf.tsu.ru

Рассматривается горючая газовзвесь, состоящая из газа содержащего окислитель и твердых реакционноспособных частиц (например, система воздух – угольная пыль) в области $0 < x < \infty$. В координате $x = 0$ расположена горячая стенка. Частицы имеют одинаковый размер, форму шара с радиусом r_k, в начальный момент времени равномерно распределены в газовой смеси; горение идет в ламинарном режиме при постоянном давлении; число Льюиса и коэффициент теплопроводности не зависят от температуры; между газом и частицами происходит теплообмен, описываемый законом Ньютона; учитывается тепловое расширение газа, на частицы со стороны газа действует сила сопротивления, описываемая законом Стокса.

На основе математической модели горения газов с учетом диффузии и гидродинамики [1-3], разработана модель, описывающая данную задачу. Она состоит из уравнений переноса тепла в газовой, концентрации окислителя, сохранения массы газа и частиц, уравнения состояния идеального газа при постоянном давлении, уравнения энергии частицы, с учетом ее движения и теплообмена с газом, движения частиц, сохранения количества частиц, а также начальных и граничных условий.

Уравнения решались численно, методом прогонки.

Была исследована зависимость скорости горения газовзвеси от параметров дисперсной фазы: массовой концентрации (B), – размера частицы (χ), тепловыделения (δ) и массообмена (μ) при горении.

Максимальную видимую скорость распространения фронта пламени получили при стехиометрическом значении параметра B=0,145. При этом значении массовой концентрации в реакции расходуется весь окислитель, который содержится в смеси. Температура во фронте пламени приобретает максимальные значения для данного набора параметров, и сохраняется максимальной при других рассмотренных χ. При уменьшении, либо увеличении параметра B от стехиометрического, видимая скорость падает.

Чем меньше частицы, тем легче им прореагировать. Для относительно больших χ фронт реакции широкий. Это объясняется тем, что крупные частицы выгорают медленнее, чем мелкие. Соответственно, чем меньше частицы, тем выше скорость горения.

Увеличение параметра δ приводит к увеличению скорости горения. Это влияние объясняется тем, что тепловыделение за счет реакции на частицах напрямую зависит от δ. При увеличении μ, скорость относительно движущегося газа растет, скорость теплового расширения уменьшается.

1. *Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г.* // ПМТФ. 1969. №5. С. 42-48.
2. *Шкадинский К.Г., Барзыкин В.В.* // Физика горения и взрыва. 1968. Т.4, № 2. С 176-181.
3. *Дементьев А.А., Крайнов А.Ю.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т.47, № 4. С 70-75.

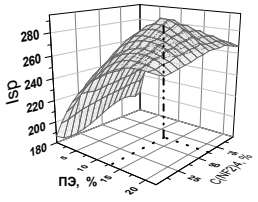
ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА БЕЗМЕТАЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТНОШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА БАЗЕ ГРУПП NO_2 и NF_2

Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: emdor@icp.ac.ru

Одним из путей повышения энергетики смесевых ракетных топлив может стать частичная замена нитрогрупп в составе окислителя на дифтораминные группы [1].

В настоящей работе проанализирована модельная система полиэтилен (ПЭ) + тетранитрометан ($C(NO_2)_4$) + тетра(дифторамино)метан ($C(NF_2)_4$), позволяющая определить основные пути оптимальной компоновки состава для достижения максимальной величины удельного импульса Isp. Содержание компонентов варьировали в широких пределах. Isp, температуры в камере сгорания Tc (при 40 атм) и на срезе сопла Ta (при 1 атм), состав продуктов сгорания рассчитывали с помощью стандартной программы ТЕРРА [2].

Задачей исследования являлось не только нахождение оптимального состава трехкомпонентной системы (ПЭ + $C(NF_2)_4$ + $C(NO_2)_4$), но и выяснение основных закономерностей, объясняющих, почему при определенных соотношениях компонентов проявляются те или иные критические явления (экстремумы в величинах Isp, Ta при варьировании содержания ПЭ или соотношения компонента окислителя). Было показано, что максимальное значение Isp (293.5 с) достигается в композиции 13.5% ПЭ + 52.5% $C(NF_2)_4$ + 34% $C(NO_2)_4$ (см. рис.). Интересно, что при варьировании доли ПЭ оптимальное содержание $C(NF_2)_4$ в смесевом окислителе имеет резкий минимум (~ 35% $C(NF_2)_4$ при 7% ПЭ).



Именно по достижении этого содержания ПЭ начинается сильный рост Tc, основным фторсодержащим продуктом сгорания становится HF (при содержании ПЭ ниже 7% таковыми являются CF_4 и атомарный F), практически весь углерод находится в виде CO_2, а не CO и CF_4. При повышении доли ПЭ до 13.5% Isp продолжает увеличиваться, при этом оптимальное содержание $C(NF_2)_4$ в окислителе повышается до ~60%, в продуктах сгорания резко падает доля CO_2 и растет доля CO.

Наиболее интересно то, что абсолютный максимум Isp наблюдается именно тогда, когда соблюдаются два условия - равенство грамм-атомных содержаний водорода и фтора, и, одновременно, - углерода и кислорода в элементном составе композиции.

Полученные результаты должны стать теоретической основой компоновки реальных композиций ракетных топлив для достижения максимально возможных энергетических характеристик.

Работа выполнена при частичной поддержке программы №4 ОХНМ РАН «Разработка научных основ получения нового поколения высокоэнергетических материалов».

1. *Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.* // Theory and Practice of Energetic Materials (v. 8) Proceedings of the 2009 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Kunming, Yunnan, China, 2009. P. 234-243
2. *Trusov B.G.* // In Proc. of the XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics. 2002. St-Petersburg, Russia, P. 483-484

ТРЕХМЕРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ ДЕТОНАЦИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В КОЛЬЦЕВОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Дубровский А.В., Иванов В.С., Фролов С.М.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: duneo@yandex.ru

Современные силовые установки в авиации представлены, в основном, газотурбинными двигателями (ГТД), работающими по термодинамическому циклу Брайтона. Этот же цикл широко используется в жидкостных ракетных двигателях (ЖРД). В течение многих десятков лет ГТД и ЖРД непрерывно совершенствовались и их дальнейшее улучшение требует больших капитальных вложений. Альтернативное решение, позволяющее существенно повысить термодинамическую эффективность современных ГТД и ЖРД, — использование камер сгорания с повышением полного давления. Повышение полного давления в камере сгорания можно обеспечить увеличением скорости горения смеси горючего с окислителем и/или изменением режима горения. По своей термодинамической эффективности наиболее привлекательный режим быстрого горения – это детонация [1, 2]. В детонационной волне достигается максимальная концентрация химической энергии, запасенной в горючем: энергия выделяется в тонком слое ударно-сжатой смеси. Известны две основные схемы организации детонационного горения [3]: в периодических детонационных волнах, бегущих вдоль камеры сгорания (импульсно-детонационные камеры), и в детонационных волнах, непрерывно циркулирующих в тангенциальном направлении поперек камеры сгорания (камеры сгорания с непрерывной детонацией, КСНД). Обе схемы считают перспективными как для воздушно-реактивных, так и для ракетных двигателей.

В 2010 г. в лаборатории детонации ИХФ РАН поставлена задача – разработать научные основы проектирования КСНД для энергетики и транспорта. В том же году разработана вычислительная программа, позволяющая проводить полномасштабное трехмерное моделирование рабочего процесса в КСНД [4].

1. *Зельдович Я.Б.* // ЖТФ. 1940. Т. 10. № 17. С. 1453-1461.
2. *Войцеховский Б.В.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 6. С. 1254-1256.
3. Импульсные детонационные двигатели / Под ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006.
4. *Фролов С.М.* // В сб. "Горение и взрыв", Под ред. С.М. Фролова. 2011. Вып. 4. С. 355–360.

ОСЕСИММЕТРИЧНАЯ ЗАДАЧА О САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ТОРФЯНОГО СЛОЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРНЫХ КОЛЕБАНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Жильцов К.Н., Горельский В.А.
Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики ТГУ, Томск, Россия
E-mail: Konstantin@niipmm.tsu.ru

Многие лесные пожары могут возникать не только вследствие деятельности человека, но также и по естественным причинам. Одной из таких причин является саморазогрев такого материала, как торф. Существенно, что саморазогрев протекает при наличии периодических колебаний температуры атмосферного воздуха. С учетом огромного ущерба, связанного с указанными пожарами, исследование влияния колебаний температуры окружающей среды на процессы теплового нагрева и самовоспламенения реакционно способных веществ, в частности торфа, имеет большое значение для современной теории катастроф [1]. В данной работе анализируется расчет двухмерной осесимметричной задачи о нестационарном развитии саморазогрева вещества в системе торф-грунт при низкочастотных колебаниях температуры, выполненном методом конечных элементов.

Физическая постановка задачи предусматривает, что слой торфа, сопряженный со слоем грунта, подвергается внешнему воздействию температурных колебаний. За счет температурного воздействия слой торфа прогревается, а по достижении критических значений, реакция ускоряется и происходит самовоспламенение.

В качестве условий воспламенения, согласно теории теплового взрыва, принимаются следующие:

1. Учитывая, что временем протекания процесса пренебрегать нельзя и то, что по мере приближения к пределу эта величина сильно возрастает и становится больше времени достижения предвзрывного разогрева, то условием самовоспламенения является прогрессивное увеличения разогрева, характеризующиеся достижением максимума скорости неизотермической реакции [2].
2. Резкое уменьшение значений концентрации реакционноспособного вещества.

Исходная система уравнений, описывающая изменение во времени температуры T слоя торфа и концентрация реакционноспособного вещества в нем a, основана на классической теории ТВ [2] включает в себя двумерное уравнение теплопроводности и уравнение диффузии для слоя торфа и только уравнение теплопроводности для слоя грунта.

Результаты расчетов, проведенных в широком интервале вариации параметров начального значения температуры среды T_0 и амплитуды колебаний атмосферной температуры T_A, позволяют сделать вывод о том, что период индукции τ_{ind} теплового самовоспламенения при расчетах в двумерной постановке задачи отличается от значений, получаемых при одномерных расчетах [3, 4]. В частности, при расчетах в двумерной постановке повышение начальной температуры значительно сокращает период индукции, что позволяет с большей точностью определять момент воспламенения. Все это облегчает задачи мониторинга, прогнозирования и принятия мер для предупреждения самовоспламенения торфяных болот.

1. *Штейнберг А.С., Худяев С.И.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 2. С. 1-4.
2. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г.* Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 3-44.
3. *Горельский В.А., Жильцов К.Н., Штейнберг А.С.* // Известия высших учебных заведений «Физика», Томск, 2011. – С.53-57.
4. *Горельский В.А., Жильцов К.Н.* // Вестник ТГУ. Математика и механика. Томск: ООО «НТЛ». 2012. №3(19). – С.49-55.

ТЯГОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО ДЕТОНАЦИОННОГО ДВИГАТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПОЛЕТА С ЧИСЛОМ МАХА ОТ 0.8 ДО 5.0

Фролов С.М., Зангиев А.Э., Иванов В.С.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: smfrol@chph.ras.ru

Возможность повышения тяговых характеристик прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) связывают с использованием импульсно-детонационных камер сгорания [1]. Циклический рабочий процесс в таких камерах включает следующие стадии: (1) заполнение камеры горючей смесью, (2) зажигание смеси, ускорение пламени и переход горения в детонацию (ПГД), (3) сжигание смеси в бегущей детонационной волне и (4) опустошение камеры от продуктов горения и детонации. Термодинамический цикл такого процесса близок к циклу Хампри, а ПВРД с такими камерами называют импульсными детонационными двигателями (ИДД).

В литературе имеются оценки теоретического удельного импульса ИДД [2]. Считается, что при работе ИДД на водороде или на углеводородном горючем удельный импульс может достигать очень больших значений: 5500 и 2500 с (по расходу горючего) соответственно в широком диапазоне чисел Маха полета: от 0 до 4–5.. В наших работах [4–6] впервые проведено многомерное численное моделирование циклического рабочего процесса в ИДД с механическим клапаном при сверхзвуковом полете с числом Маха 3 на разных высотах (от 8 до 28 км над уровнем моря) с учетом конечного времени ПГД и интеграции импульсно-детонационной камеры сгорания с входным и выходным устройствами двигателя. Показано, что в этих условиях в ИДД можно организовать высокочастотный (~50–80 Гц) циклический рабочий процесс с зажиганием горючей смеси слабым источником (~0.1 Дж) и ПГД. Удельный импульс и удельный расход топлива для ИДД, работающего на стехиометрической пропано-воздушной смеси, в условиях полета на высотах до 26 км составили соответственно 1700–1800 с и 0.19–0.21 кг/(Н-час), что очень близко к аналогичным показателям идеального ПВРД на обычном горении, но при работе на бедной ТВС с коэффициентом избытка горючего 0.7. Что касается удельной тяги ИДД, то ее расчетные значения в этих условиях оказались выше на 18%–38%, чем аналогичный показатель для идеального ПВРД на обычном горении.

Задачи, решаемые в данной работе – доказательство возможности реализации циклического импульсно-детонационного рабочего процесса в ИДД (в компоновке с входным устройством и соплом) при дозвуковом полете с числом Маха 0.8 на малых высотах (до 500 м) и при сверхзвуковом полете с числом Маха 5.0 на высоте 28 км с учетом всех физико-химических особенностей окисления и горения углеводородного горючего, а также конечного времени ускорения турбулентного пламени и ПГД. Работа является продолжением исследований, начатых в [4-6].

1. *Фролов С.М.* // Импульсные детонационные двигатели. М.:Торус Пресс,2006. С.19-26.
2. *Kailasanath K.* // AIAA J. 2000. V. 38. № 9. P. 1698.
3. *Roy G.D, Frolov S.M, Borisov A.A, Netzer D.W.* // Progress in Energy and Combust. Science. 2004. V. 30. Issue 6. P. 545-672.
4. *Иванов В.С., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2011. Т 30. № 7. С. 48–61.
5. *Зангиев А.Э., Иванов В.С., Фролов С.М..*// Сб. «Горение и взрыв» / под общ. ред. С.М. Фролова. М.: Торус Пресс, 2012, вып. 5, с. 136-139.
6. *Зангиев А.Э., Иванов В.С., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2013. Т 32. № 4. С 1-10

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО СЖАТИЯ И ОТКОЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕРИЯ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 6 ГПА

Зубарева А.Н., Колесников С.А., Уткин А.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: zan@ficp.ac.ru

Фазовая диаграмма церия в области давлений ниже 25 ГПа является достаточно сложной [1-2] из-за необычного электронного строения этого редкоземельного элемента, что приводит к формированию сложных многоволновых структур при его динамическом нагружении. В частности, в работе [2] было теоретически показано, что аномальная сжимаемость церия в γ-фазе, вплоть до давления γ-α-перехода (~0,8 ГПа при комнатной температуре), приводит к невозможности формирования в этой области ударных волн сжатия. При дальнейшем увеличении давления образуется двухволновая конфигурация, состоящей из головной волны изэнтропического сжатия, «размытой» во времени, и последующей ударной волны. В связи с этим целью данной работы является экспериментально исследование ударно-волновой сжимаемости и откольной прочности церия при давлении до 6 ГПа.

Одномерные импульсы сжатия образцов церия толщиной 2 мм и 4 мм и диаметром 30 мм создавались металлическими ударниками толщиной 0,4-2,0 мм, метаемыми с помощью различных типов взрывных плосковолновых генераторов. Таким способом в церии были получены давления импульсного сжатия в диапазоне от 0,5 до 6 ГПа. Регистрация профилей скорости свободной поверхности нагружаемых образцов церия осуществлялась с помощью лазерного доплеровского интерферометра VISAR.

При давления нагружения выше величины 0,8 ГПа, соответствующей γ-α-переходу, на профилях наблюдается предсказанная ранее [2] двухволновая конфигурация, состоящая из волны изэнтропического сжатия и следующего за ней ударного скачка. При давлении нагружения ниже 0,8 ГПа регистрируется только изэнтропический импульс сжатия, фронт которого размывается по мере распространения по образцу, что обусловлено аномальной сжимаемостью церия в γ-фазе. На основании этих данных найдена зависимость скорости звука от давления и построена изэнтропа сжатия, которая имеет отчетливо выраженную отрицательную кривизну, как в области упругого, так и пластического деформирования. Малая амплитуда упругого предвестника и аномальная сжимаемость среды приводят к невозможности четкого определения границы перехода от упругой области к пластической в γ-фазе. Кроме того, следствием аномальной сжимаемости церия является формирование ударной волны разрежения в области разгрузки.

Отражение импульса сжатия от свободной поверхности приводит к возникновению растягивающих напряжений внутри образцов, что вызывает их откольное разрушение. Анализ соответствующих волновых профилей показывает наличие резкой зависимости откольной прочности церия от скорости деформирования. При её увеличении на порядок (с $1.5\ 10^4$до $8.5\ 10^5\ c^{-1}$) откольная прочность церия возрастает в два раза, с 0,30 до 0,8 ГПа.

Авторы выражают благодарность Исследовательскому центру ФАИР-Россия за поддержку работы и М.В. Жерноклетову за предоставленные образцы и ценные обсуждения.

1. *М.В. Жерноклетов, А.Е. Ковалев, В.В. Комиссаров и др.* // ЖЭТФ, 2011, т. 139. № 2. с. 249-257.
2. *В.М. Елькин, Е.А. Козлов, Е.В. Какшина, Ю.С. Морева* // ФММ, 2006, т.101, №3, с. 232-241.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ТИТАНА В РЕЖИМЕ СВС

Ковалев И.Д., Прокудина В.К., Ратников В.И., Сычев А.Е., Бусурин С.М., Боровинская И.П.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: i2212@yandex.ru

Интерес к гидриду титана обусловлен его широким использованием в различных областях современной техники. Гидрид титана не обладает рекордными показателями физико-химических свойств по сравнению с карбидами, нитридами и боридами, однако находит применение для решения ряда задач, в том числе в качестве материала для безопасного хранения водорода. Отмечается [1], что диффузия водорода в титане зависит от состояния поверхностного слоя титана, величины зерна, температуры и времени процесса, давления водорода при гидрировании, пористости и чистоты металла.

Целью настоящей работы являлось выяснение особенностей процесса гидрирования титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В данной работе был исследован процесс СВС-гидрирования титановой губки в режиме недостатка и избытка водорода. Показано, что при гидрировании губки в режиме недостатка водорода наблюдается неравномерное распределение водорода по объему губки. Насыщение водородом происходит с поверхности, в центральную часть губки водород не успевает проникнуть из-за его дефицита и диффузионных затруднений. Для равномерного распределения водорода по объему губки необходимо увеличить масштабный фактор, т.е. проводить гидрирование больших объемов материала, что уменьшит теплопотери при горении и позволит поднять температуру процесса и, как следствие, увеличит скорость диффузии водорода в титане. Состав продукта, формирующегося при синтезе гидрида титана в режиме избытка водорода, в среднем отвечает стехиометрическому. В центре отдельных наиболее крупных частиц губки, согласно по данным времяпролетной масс-спектрометрии, зафиксировано максимальное содержание водорода, соответствующее сверхстехиометрическому составу.

Проведено сравнение структуры поверхности титановой губки до и после СВС-гидрирования. Исходная губка представляет собой рыхлую пористую массу с развитой поверхностью и слоями неопределенной формы, что является, результатом технологии получения губки. В гидриде титана, не зависимо от содержания водорода, слоистость структуры заметно увеличивается. Слои приобретают правильную геометрическую форму, располагаются в определенном порядке, а мотивы этого порядка повторяются. Расстояния между слоями меняются от микронных до наноразмерных.

Методом времяразрешающей рентгеновской дифракции [2] исследован механизм фазообразования при гидрировании титана. Установлено, что формирование конечного продукта проходит через ряд промежуточных фаз по следующему механизму: α-Ti → α-Ti[H] → β-Ti[H] → TiH2, т.е. образование гидрида осуществляется по твердофазному механизму. На начальном этапе гидрирования происходит постепенное диффузионное насыщение титановой губки водородом с образованием твердого раствора. При достижении температуры полиморфного превращения происходит трансформация кристаллической структуры α-Ti в структуру β-Ti с последующей увеличением концентрации водорода в β-Ti до достижения им предельной концентрации и образованием фазы TiH_2.

1. *Корнилов И.И.* Титан. Источники, системы, свойства, металлохимия и применение. М.: Наука, 1975.- 300 с.
2. *Мержанов А.Г.*, *Боровинская И.П.*, *Пономарев В.И.* и др. // ДАН, 1993 , т.328, №1, с.72-74.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДА СМЕСЬЮ ВОЗДУХА С CO_2 В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Колесникова Ю.Ю., Глазов С.В., Кислов В.М., Салганский Е.А., Земскова С.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: colesnikowa.iulya@yandex.ru

Состав и расход газообразного окислителя является одним из важнейших управляющих параметров фильтрационного горения. Обычно в качестве окислителя используют паровоздушные смеси, поскольку паровоздушная газификация позволяет увеличить теплоту сгорания газообразных продуктов до 6 МДж/м^3 и повысить КПД газификации до 80-85%. Аналогичный эффект может быть получен при замене в составе окислителя водяного пара на CO_2.

Недостатком паровоздушной газификации является необходимость наличия в технологической схеме парогенератора и дополнительных затрат тепла на парообразование. В отличие от водяного пара дешевым источником CO_2 могут служить дымовые газы, образующиеся при сгорании различных топлив, однако систематических исследований по выявлению характеристик газификации смесью воздуха с CO_2 не проводили. Целью нашей работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование характеристик газификации смесью воздуха с CO_2, а так же проверка целесообразности замены в окислителе водяного пара на CO_2.

Численные расчеты были проведены с помощью одномерной двутемпературной математической модели. Содержание горючего материала варьировали от 10 до 100%, соотношение $[CO_2]/[O_2]$ в окислителе составляло 1 и 2,5.

Эксперименты проводили в лабораторном кварцевом реакторе диаметром 45 мм. В качестве топлива использовали активированный березовый угль «БАУ-А», а в качестве инертного материала – шамот марки ШЛ-1.3. Размер частиц материалов составлял 2-3 мм. Содержание угля в исходной шихте варьировали от 10 до 100%. В качестве газообразного окислителя использовали смесь воздуха с углекислым газом в соотношении $[CO_2]/[O_2]$ равным 1 и 2,5.

Численные расчеты показали, что при соотношении $[CO_2]/[O_2]$ равном 1 увеличивается теплота сгорания газообразных продуктов за счет увеличения доли CO. При соотношении $[CO_2]/[O_2]$ равном 2,5 температуры горения и доля CO ниже по сравнению с $[CO_2]/[O_2]$ равном 1.

Эксперименты показали, что при одинаковом мольном соотношении в окислителе $[CO_2]/[O_2]$ и $[H_2O]/[O_2]$ температура горения при газификации смесью воздуха с CO_2 на 100-150 ^oC ниже, чем при паровоздушной. Основным горючим компонентом газообразных продуктов является CO, содержание второго по величине горючего газа – H_2 менее 1,5%. Объемное содержание в газе CO при газификации воздуха с CO_2 и суммарного содержания CO и H_2 при паровоздушной примерно одинаково. Теплота сгорания газообразных продуктов и массовая скорость горения также практически одинаковы [1].

В результате проведенной работы можно сделать вывод о перспективности замены в составе окислителя паров воды на CO_2. Результаты расчетов, выполненных по модели, качественно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке программы № 26 Президиума РАН «Горение и взрыв».

1. *Салганский Е.А., Кислов В.М., Глазов С.В., Жолудев А.Ф., Манелис Г.Б.* // Физика горения и взрыва. 2008. Т. XLIV, 3, С. 30-38.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ С РЕВЕРСОМ И РАЗДЕЛЬНОЙ ПОДАЧЕЙ ГОРЮЧЕГО И ОКИСЛИТЕЛЯ

Костенко С.С., Дорофеенко С.О., Варакина В.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kostsv@icp.ac.ru

В настоящее время переработке метана, природного газа, спутного нефтяного газа и других углеводородов в реакторах посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [1]. Как известно, конверсия углеводородных газов в синтез-газ является многотоннажной химической технологией с высокой энергозатратностью. Одним из возможных подходов к решению задачи снижения энергозатрат – это проведение окислительной конверсии в режиме ФГ со сверхадиабатическим разогревом. При этом, благодаря рекуперации тепла, которая происходит в противотоке газа и пористой твёрдой фазы, появляется возможность совместить высокую температуру процесса (и, следовательно, высокий выход целевых продуктов - водорода и окиси углерода) с малыми энергозатратами.

Экспериментальные и численные исследования переработки углеводородов в реакторах такого типа проводятся в многочисленных научных лабораториях. Ведущими в этой области являются Институт тепло - массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси [2], в США - Университет Иллинойса в Чикаго и Техасский Университет в Остине [3]. Интерес вызван необходимостью повышения эффективности технологий для многотоннажной переработки природного газа, попутных нефтяных газов в водород, синтез-газы и другие ценные химические продукты с возможностью минимизировать энергозатраты.

Основная идея и отличительная особенность предлагаемого подхода – использование ФГ в реакторе с обращённым потоком и раздельной подачей горючего и окислителя. Вместо подачи предварительно перемешанной смеси подается один из компонентов (кислород) в центр реактора. Математическая модель, описывающие распространение волны горения в реакторе фильтрационного горения представляет собой систему уравнений для температуры $T(t,x)$ и вектора концентраций $u(i,x)$ с граничными условиями, соответствующими реализации процесса. В предложенном технологическом решении задачи снижения энергозатрат создан алгоритм самосогласованного со структурой волны переключения подачи топлива. Создана программа, соответствующая этому алгоритму, и проведены расчеты по упрощенной кинетической схеме окисления метана кислородом и паром. Эти расчеты подтвердили возможность реализации и преимущества использования такого реактора. В начальных циклах процесса максимальная температура в волне горения в реакторе ФГ повышалась с каждым циклом переключения подачи газа приблизительно на 100 К без дополнительного подвода энергии. Соответственно, степень конверсии метана и выход водорода увеличивался (на 30% для использованной кинетической модели).

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ-12-03-31647 мол-а и Программы Президиума РАН №3

1. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. С. 24 - 82.
2. *Dobrego K.V., Gnezdilov N.N., Lee S.H., Choi H.K.* // Intern. J. Hydrogen Energy, 2008. Vol. 33. P. 5535 - 5544.
3. *Dhamrat Raviraj S., Ellzey Janet L.* // Comb. and Flame 2006. Vol. 144. P. 698 - 709.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСИ Ti+TiC В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

Кочетков Р.А., Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E–mail: numenor@list.ru

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей TiC + Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом (спутная фильтрация), причем соотношение между TiC и Ti в смеси бралось таким (55.6 масс % TiC + и 44.4 масс % Ti), каким бы оно получалось при горении смеси Ti+0.5C. Интерес к изучению закономерностей горения этой системы обусловлен, прежде всего, тем, что конденсированными продуктами реакции могут являться карбонитриды титана TiC_xN_y, которые, благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах, широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. В экспериментах использовался карбид титана двух фракций: мелкий, с размером частиц не более 15 мкм и крупный – до 120мкм (частицы с размерами от 15 до 120 мкм), а также азот, марки чистый. Для сжигания, использовались засыпки высотой 44±3мм. При такой высоте засыпки, в зависимости от используемой шихты (мелкий или крупный карбид титана, порошок или гранулы), масса навески варьировалась в пределах от 8 до 22г. Для повышения газопроницаемости засыпки и исключения образования плохо проницаемого слоя расплава титана в процессе горения шихты применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В результате проведенных исследований было установлено, что продув порошковой смеси TiC+Ti при использовании мелкого карбида титана насыпной плотности спутным потоком азота не приводил к распространению фронта горения по смеси, однако гранулированная смесь горит при тех значениях разности давлений, причем скорость горения не превышает 2мм. Выяснено, что скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из крупного карбида титана значительно превышает скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из мелкого карбида титана.

Установлено, что гранулирование смеси TiC + Ti приводит к значительному повышению степени азотирования в продуктах синтеза по сравнению с порошковой смесью. Показано, что при горении гранулированных смесей TiC + Ti, в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется однофазный продукт примерного состава $TiC_{0.5}N_{0.44}$, т.е. имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN . Как следует из проведенных исследований, при горении смеси Ti+0.5C в потоке аргона имеет место частичное или полное растворение (частичная или полная гомогенизация) TiC(s) в жидком титане, т.к. продукты горения не способны гореть в потоке азота после остывания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00376-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26_2013г).

1. *Авакян А.Б., Баграмян А.Р., Боровинская И.П., Григорян С.Л., Мержанов А.Г.* // В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975. С. 98-113.
2. *Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т.47, №3.

ЗАВИСИМОСТЬ СКРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ РАЗМЕРА ОБРАЗЦА В СИСТЕМЕ Ni+Al.

Кочетов Н.А., Вадченко С.Г., Сеплярский Б.С.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия
E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

В системе Ni+Al экспериментально измерены зависимости скорости горения от диаметра образца для исходной смеси, и для смеси, подвергнутой механической обработке в атмосфере аргона, а затем в воде. Не смотря на то, что образцы, спрессованные из смеси, подвергнутой механической обработке, растут в процессе горения, а образцы, спрессованные из исходной смеси не изменяют своей длины, зависимости для обеих смесей ведут себя аналогичным не монотонным образом, имеют максимум. На восходящей ветви зависимости определяющим фактором является уменьшение теплопотерь, что согласуется и с микрогетерогенной моделью горения. На нисходящей ветви зависимости доминирующим фактором становится возрастание давления примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения и тормозящих распространение волны горения. Установлено, что скорости горения пленок толщиной 270 - 360 мкм, полученных прокаткой из исходной, механически активированной и дополнительно активированных в воде (диспергированных) смесей Ni+Al, в 4-20 раз превышают скорость горения образцов диаметром 8-12 мм, спрессованных из тех же порошков. Полученные в работе данные были объяснены с позиций конвективно-кондуктивной модели распространения волны горения [1].

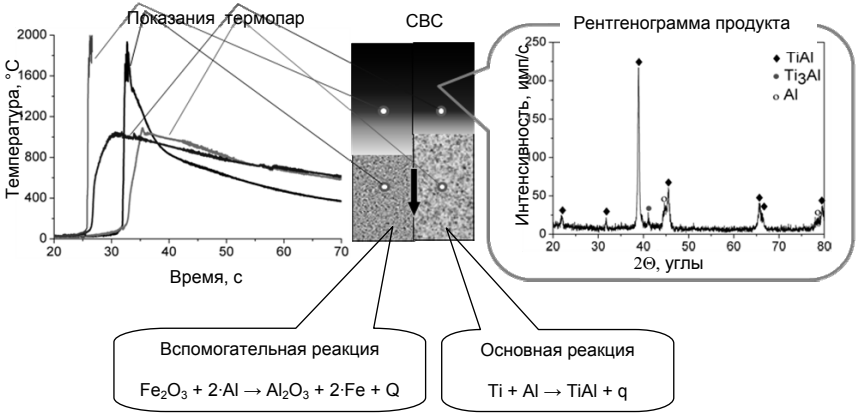
Работа выполнена при поддержке проекта «Экспериментальное исследование явления микрогетерогенного горения, развитие теории этого процесса и разработка фундаментальных основ практических приложений» по программе фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. *Сеплярский Б.С.* // Докл. РАН 2004 г. Т.396, № 5, с. 640-643.

ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Линде А.В., Грачев В.В., Мержанов А.Г.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: lindeav@rambler.ru

Проведено экспериментальное исследование закономерностей одновременного протекания в режиме горения двух термически сопряженных реакций, исходные реагенты которых размещены в пространстве раздельно, но между двумя системами созданы благоприятные условия для теплообмена. Каждая реакция в химическом отношении протекает независимо. Первая из этих реакций сильноэкзотермическая является вспомогательной, другая реакция слабоэкзотермическая и не может при комнатной начальной температуре протекать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), но ее продукт является целевым. Выявлены основные предельные режимы протекания термически сопряженных реакций, и определены оптимальные условия получения целевого продукта. Предложенный способ организации процесса СВС для регулирования температуры синтеза целевого продукта может стать надежным приемом при разработке базовых технологий производства СВС-продуктов.



ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: medvedevs@chph.ras.ru

В настоящее время ввиду ужесточения требований к эмиссионным показателям транспортных двигателей и стационарных энергетических установок активно обсуждаются идеи перехода от использования классических углеводородных горючих к частичному или полному использованию водорода как горючего.

Цель данной работы – теоретическое исследование влияния добавок водорода на самовоспламенение гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей тяжелых углеводородных горючих с воздухом. В качестве углеводородных горючих рассматривали н-гептан и н-декан. В расчетах использовали детальный кинетический механизм (ДКМ) окисления и горения н-декана, содержащий н-гептановый механизм как составную часть.

В работе показано, что добавки водорода влияют не только на суммарную задержку самовоспламенения, но и на продолжительность промежуточных стадий многостадийного процесса самовоспламенения капли. При относительно низких начальных температурах (например, при $T_0 = 800$ К) наблюдается значительное увеличение продолжительности зон холодного и голубого пламени. Это говорит об отборе водородом промежуточных радикалов, участвующих в соответствующих каналах зарождения и разветвления цепей. Тем не менее, как и в гомогенных смесях, при $T_0 < 1050$ К задержка самовоспламенения тройной капельной смеси увеличивается с добавкой водорода, а при $T_0 > 1050$ К – уменьшается.

В работе впервые проведено численное моделирование самовоспламенения и горения гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей тяжелых углеводородных горючих (н-гептана и н-декана) с воздухом без добавок и с добавками водорода с применением ДКМ окисления горючего. Показано, что реакционная способность у смесевых водород-содержащих горючих не всегда выше, чем у чистых углеводородных горючих. Этот факт следует иметь в виду при обсуждении перспектив использования смесевых составов с добавлением водорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ДИСИЛИЦИДОВ НА ОСНОВЕ $MoSi_2$ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: yu_group@ism.ac.ru

Для синтеза дисилицидов переходных металлов (Mo, W, Nb, Ti), помимо классических печных способ, используется метод СВС-металлургии. Суть метода заключается в синтезе дисилицидов из смеси оксидов металлов, алюминия и кремния в герметичном реакторе под избыточным давлением инертного газа.

Синтез осуществляли по двум схемам:

$$MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3 \quad (1)$$

$$MeO_x + 2Al + 2Si \rightarrow MeSi_2 + Al_2O_3 \quad (2)$$

где Me – W, Nb, Ti.

В основной серии экспериментов варьировали соотношение MoO_3 и MeO_x в исходной смеси (α), где α= M2 /(M1 + M2), M1 и M2 – массы исходных смесей (1) и (2).

Горение смесей при атмосферном давлении протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения из реакционной формы. Повышенное давление газа в реакторе подавляет разброс. После прохождения волны горения по смеси образуется расплав состоящий из оксидной и металлической части. Под действием силы тяжести проходит процесс фазоразделения: металлическая часть оседает в нижней части формы и кристаллизуется, оксид кристаллизуется над слитком. Оба слитка после затвердевания и охлаждения легко отделяются друг от друга.

Эксперименты на системе $MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3$ / $WO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow WSi_2 + Al_2O_3$ при давлении 5 МПа показали, что с ростом α скорость горения, расчетная температура горения и потеря массы уменьшаются, полнота выхода металлической фазы в слиток возрастает, а прирост давления проходит через минимум на системе. Увеличение выхода металлического слитка при возрастании α, т.е. при увеличении доли WSi_2 в конечном продукте, объясняется более высокой молекулярной массой вольфрама по сравнению с молибденом. При синтезе системы $MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3$ / $Nb_2O_5 + 2Al + 2Si \rightarrow NbSi_2 + Al_2O_3$ наблюдается предел фазоразделения при α = 0,75. Для получения слитка продукта $MoSi_2/NbSi_2$ (α = 0,75) и получения однофазного $NbSi_2$ (α = 1), была использована высокоэкзотермическая оксидная поджигающая смесь на основе оксида кальция. При добавке 5% этой смеси в шихту интенсифицируется процесс горения, способствуя увеличению выхода металлического слитка и получению однофазного дисилицида ниобия.

В системе $MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3$ / $TiO_2 + 2Al + 2Si \rightarrow TiSi_2 + Al_2O_3$, расчетная температура горения состава с TiO_2 (1522K) существенно ниже температуры горения состава с MoO_3 (2934K). При α = 0,5 теоретическая температура горения смеси близка к температуре плавления наиболее тугоплавкого конечного продукта – оксида алюминия (2317K). В реальных условиях из-за теплопотерь температура горения ещё ниже. С увеличением доли состава с TiO_2 в исходной смеси происходит уменьшение всех фиксируемых в эксперименте параметров синтеза: скорость горения, диспергирование, изменение давления и выход металлической фазы. При α более 0,3 ухудшаются процессы химического превращения и фазоразделения, о чем свидетельствует наличие в целевых продуктах не успевших прореагировать алюминия и кремния и не отделившихся в оксидный слиток частиц Al_2O_3. Получить при этом литые силициды молибдена и титана с высоким содержанием последнего не возможно. При введении высокоэкзотермической добавки удалось запустить процесс горения и получить продукт для смесей α = 0,3 – 0,5.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00864 а.

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ДЭТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В СМЕСИ НИТРОМЕТАН/АЦЕТОН

Мочалова В.М., Уткин А.В., Торунов С.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: roxete2000@yandex.ru

Известно, что малые добавки аминов могут существенно влиять на детонационные свойства нитрометана CH_3NO_2 (НМ). Особенно ярко это проявляется в изменении критических величин [1]. Достаточно всего 0.025 мол.% амина (одна молекула на 4000 молекул нитрометана), чтобы уменьшить критический диаметр вдвое, и 2 мол.%, чтобы уменьшить его в семь раз. Значительно уменьшается также давление инициирования детонации ударными волнами. Добавка 2 масс.% диэтилентриамина $(CH_2CH_2NH_2)_2NH$ (ДЭТА) снижает давление с 10 ГПа до 7.5 ГПа.

В работе [2] показано, что малые добавки ДЭТА увеличивают начальную скорость реакции нитрометана. Уже при 0,02% ДЭТА видны существенные отличия от профиля скорости в чистом нитрометане – после ударного скачка скорость продолжает возрастать, в окрестности 10 нс достигает максимума и только затем падает. При этом амплитуда химпика существенно уменьшается по сравнению с чистым нитрометаном. Такие необычные явления связываются с реакцией вещества во фронте волны.

Увеличение начальной скорости реакции, обусловленное добавками ДЭТА, должно влиять на устойчивость детонационного фронта в смеси НМ/ацетон, неоднородности в которой наблюдались рядом авторов [3]. Выбор конкретного состава жидкого ВВ определялся несколькими условиями. Во-первых, детонационный фронт должен быть неустойчивым. Во-вторых, размер неоднородностей должен быть порядка 10 мкм. В-третьих, концентрация инертного разбавителя должна быть достаточно далека от критической (равной для ацетона 27%), чтобы обеспечить хорошую воспроизводимость экспериментов. Всем этим условиям удовлетворяет смесь НМ/ацетон при массовой концентрации ацетона 10%.Для оценки амплитуды неоднородностей и характерного времени реакции смеси лазерным интерферометром VISAR регистрировался профиль массовой скорости на границе ВВ/окно.

При исследовании в смеси в полипропиленовой оболочке с внутренним диаметром 36 мм оказалось, что НМ/ацетон (90/10) не детонирует. Это связано с тем, что критический диаметр при данной концентрации больше диаметра используемой оболочки. Добавление в смесь 0,1% ДЭТА в этой оболочке приводит к установлению детонационной волны, т.е. ДЭТА уменьшает критический диаметр смеси. При этом профиль скорости оказывается сильно осциллирующим. Замена полипропиленовой оболочки на стальную того же диаметра приводит к формированию детонационной волны в смеси нитрометан/ацетон (90/10). Детонационный фронт является неустойчивым с характерным размером неоднородностей ~ 10 мкм. Добавление 1% ДЭТА к смеси стабилизирует детонационный фронт.

Таким образом, в работе показано, что малые добавки ДЭТА не только влияют на критические параметры детонации, но и приводят к подавлению неустойчивости детонационного фронта.

1. *Engelke R.* Effect of a chemical inhomogeneity on steady-state detonation velocity // Phys.Fluids. 1980. V.23. P.785-880.
2. *В.М. Мочалова, А.В. Уткин.* Структура зоны реакции детонационных волн в смеси нитрометана с диэтилентриамином. Международная конференция «Ударные волны в конденсированных средах», Киев, Украина, 16-21 сентября 2012 г. Из-во: Київ «Інтерпрес», 2012. С. 60 – 63.
3. *Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К.* Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970. С.467.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Cl_2 НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Годнев Е.М.,
Шабадаров С.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: dim86@mail.ru

Смеси хлорсодержащих (HCl, Cl_2, BCl_3) газов с инертными (Ar, He) и молекулярными (N_2, O_2, H_2, Cl_2) газами являются перспективными и широко используемыми плазмообразующими средами при проведении процессов сухого травления широкого круга неорганических материалов. Кроме очевидных технологических преимуществ (стабилизация плазмы, увеличения анизотропии процесса), разбавление активного газа химически инертной добавкой (Ar, He) защищает откачные средства и повышает экологическую чистоту производства за счет снижения токсичных компонентов в отходящих газах плазмохимических установок. Использование в качестве второго компонента смеси молекулярных газов (Cl_2, H_2, O_2) позволяет достигать специфических эффектов при травлении ряда материалов, которые не достижимы с помощью однокомпонентного плазмообразующего газа. Наряду с внешними параметрами разряда (давление и расход газа, вкладываемая мощность), начальный состав смеси позволяет регулировать конечный результат обработки. Наиболее простым и удобным методом контроля состава плазмы является эмиссионная спектроскопия.

Целью данной работы являлось исследование влияния хлора на электрофизические параметры и эмиссионные спектры излучения плазмы хлористого водорода.

Эксперименты проводились в цилиндрическом проточном реакторе, в качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда (I_p = 10–35 мА) и давление газа (p = 20–200 Па). Хлористый водород получали химическим методом, основанным на реакции между хлористым натрием и концентрированной серной кислотой. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме. Запись спектров излучения плазмы смесей осуществлялась с помощью спектрометра AvaSpec–2048–2. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Для измерения напряженности электрического поля был использован компенсационный метод. Температура газа, необходимая для определения приведенной напряженности электрического поля (E/N), определялась путем решения уравнения теплового баланса реактора с использованием данных по температуре наружной стенки.

Как показали эксперименты приведенная напряженность электрического поля и температура газа линейно увеличиваются от доли газа-добавки в исследуемой смеси, от значений характерных для чистого хлористого водорода до значений чистого хлора.

Исследование эмиссионных спектров плазмы смеси HCl-Cl_2 показало наличие в них излучения как атомарных, так и молекулярных компонентов, причем качественный состав спектров плазмы отвечает простому сложению спектров излучения разрядов в чистых газах-компонентах смеси. Так, в спектре присутствуют две группы линий атомарного хлора (менее интенсивные в сине-зеленой части спектра 430–460 нми более интенсивные в красной области 700–900 нм), а также две характерные линии атомов водорода H_α и H_β серии Бальмера с длинами волн 656.3 нм и 486.1 нм. Излучение молекул Cl_2 представлено полосой с длиной волны 256.4 нм. Излучение молекул H_2 представлено интенсивными полосами альфа-системы Фулхера (575 – 625 нм).

Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии Cl 725.7 нм, H 656.3 нм и полосы: Cl_2 256.4 нм, H_2 602.8 нм. Для данных линий и полос были построены и проанализированы зависимости интенсивности излучения от состава.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА ЧАСТИЦ, РАЗОГНАННЫХ ЭНЕРГИЕЙ ВЗРЫВА, НА ПОВЕРХНОСТЬ ПРЕГРАДЫ

Петров Е.В.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: petrow-ewgeni@mail.ru

Воздействие потока частиц, разогнанных энергией взрыва на стальную преграду, приводит к остановке большей части частиц и образованию на поверхности преграды структуры из кратеров и покрытия из остановившихся частиц. При взаимодействии с металлической преградой потока частиц размером 8-100 мкм, разогнанных энергией взрыва до скорости 1000-3000 м/с, обнаружено, что материал данных частиц может проникать в преграду на глубину до 1000 своих исходных размеров и воздействовать на структуру материала преграды. Данное явление было обнаружено в 70 годах 20 века белорусскими учеными при проведении опытов по упрочнению металлов с помощью взрывного воздействия и получило название – сверхглубокое проникание (СГП) потока частиц [1].

Целью работы является экспериментальное исследование воздействия высокоскоростного потока тугоплавких частиц на стальные преграды в зависимости от угла соударения потока частиц с поверхностью обработки.

В качестве объектов исследования были выбраны цилиндрические образцы высотой 40 мм и диаметром 24 мм, сталь У8. При экспериментах изменяли угол соударения потока частиц с поверхностью образца, он составлял 90^0, 60^0 и 45^0. В экспериментах использовались порошки: нитрида титана с размером частиц 45-57 мкм (74%) и вольфрама с размером частиц 13-16 мкм (55%). Заряд взрывчатого вещества в качестве, которого использовался гексоген, имел цилиндрическую форму диаметром 40 мм и высотой 100 мм.

С помощью рентгенофазового анализа, показано, что на поверхности образцов, обработанных частицами вольфрама и нитрида титана, присутствуют соединения железа с материалами порошков. С удалением от контактной поверхности, интенсивность пиков, отвечающих за материал частиц, уменьшается. У образцов, обработанных только ударной волной, на поверхности наблюдаются только пики железа.

Рентгеноспектральный микроанализ показал частицы в материале образцов, на глубине до тысячи исходных размеров частиц, причем эффект наблюдается при использовании образцов, с различными углами соударения потока частиц с поверхностью обработки. Диаметры частиц в материале меньше исходного размера, что связано с дроблением в ударной волне и при соударении с поверхностью преграды, а так же оплавлением поверхности частицы при её движении в материале образца.

Металлографический анализ показал, что проникание высокоскоростных частиц в материал образцов сопровождалось изменением ее структуры в объеме образцов вплоть до глубины 15 мм от поверхности обработки. Микроструктура образцов, обработанных только ударной волной, на данной глубине почти не отличается от микроструктуры исходного образца стали У8.

Таким образом, при обработке образцов потоком тугоплавких частиц, разогнанных энергией взрыва, наблюдается проникание материала частиц порошка в материал преграды на глубину до тысячи исходных диаметров. Причем эффект наблюдается при различных углах соударения потока частиц с поверхностью обработки. Показано, что проникание потока высокоскоростных частиц сопровождается изменением структуры в объеме образцов вплоть до глубины 15мм, от поверхности обработки.

1. *Ушеренко С.М.* Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Монография / Минск: НИИ ИП с ОП, 1998. - 210 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОХА Н С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ ОТ ЕГО ДИСПЕРСНОСТИ

Порязов В.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: poryazov@mail.ru

Линейная скорость горения высокоэнергетического конденсированного вещества является одной из основных его характеристик, и зависит от давления, его начальной температуры, состава и других параметров. Для повышения температуры и энергии продуктов сгорания в пороха вводят мелкодисперсный металл. Практический интерес представляет получение зависимости линейной скорости горения от массовой концентрации и размеров частиц алюминия в составе высокоэнергетической композиции.

Для определения этой зависимости использовалась модель, представленная в [1] при отсутствии тангенциальной скорости газа над поверхностью топлива. Для моделирования сгорания частиц алюминия в потоке продуктов сгорания пороха Н использовались экспериментальные результаты [2].

Математическая постановка задачи состоит из уравнений сохранения энергии газа и частиц алюминия, сохранения массы газа, массы частиц и числа частиц алюминия, выгорания реагента в газовой фазе, движения частиц в потоке газа, уравнения состояния газа.

Расчет линейной скорости горения по модели с константами для пороха Н [1] при отсутствии частиц алюминия дал значение линейной скорости горения 0.01119 м/с. Отличие от результатов [1] составляет 7%. Температура поверхности 724 К, температура продуктов сгорания 2334 К, что соответствует экспериментальным значениям [3] для пороха Н

В расчетах варьировались значения давления газа над поверхностью горения в интервале значений $4.0 \le P \le 20.0$ *МПа*, радиуса частицы алюминия, выходящей с поверхности горения пороха Н в газовый поток в интервале значений $1 \le r_{al,0} \le 300$ *мкм*, массовая концентрация алюминия в порохе Н в интервале значений 0÷9%.

Получены зависимости скорости горения от размера частиц при различных значениях давления. Вид зависимости соответствует качественной зависимости, предсказанной А.Ф. Беляевым [4].

Расчетами установлено, что для частиц алюминия диаметром менее 20 мкм скорость горения пороха Н существенно меняется с размером частиц. Резкая зависимость скорости горения от размера частиц может привести к сложностям обеспечения стабильности скорости горения в технических устройствах, так как небольшая вариация диаметра частиц в составе пороха приводит к большим отклонениям величины скорости горения.

1. Булгаков В.К., Липанов А.М. Теория эрозионного горения твердых ракетных топлив. – М.: Наука 2001. 138 с.
2. Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Коротков А.И. О горении и воспламенении частиц мелкодисперсного алюминия // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 3. С. 323-329.
3. Зельдович Я.Б. Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. – М., 1975. 132 с.
4. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968. 255 с.

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ПОРИСТОГО СОСТАВА В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Рогачев С.А.[1], Кришеник П.М.[1], Шкадинский К.Г.[2]
[1] *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: RogachevSA@gmail.com

Распространение фронта экзотермического химического превращения в пористых средах, узких щелях, каналах при их взаимодействии с окружающей многокомпонентной, активной газовой средой с образованием конденсированных продуктов реакции широко распространенный в природе процесс.

Предложена математическая модель для анализа квазиизобарических процессов фильтрационного горения пористых сред с конденсированными продуктами реакций. Исследованы двухстадийные волны горения в режиме управления при естественной фильтрации газа, когда химическое превращение гетерогенной смеси регулирует не только энерговыделение, но и процессы массоподвода активного газа. Проведено исследование влияния инертной газовой компоненты на структуру двухстадийной фильтрационной волны горения, установлены критические условия перестройки режимов горения фильтрационного фронта при изменении концентрации инертного газа.

Анализ нестационарных режимов фильтрационного горения с учетом многокомпонентности газовой смеси показал высокую чувствительность структуры двухстадийного фронта к концентрации инертного газа в смеси. Показано, что использование изобарического приближения дает возможность провести анализ структурных характеристик двух-стадийного фильтрационного фронта. Накопление инертной газовой компоненты в зоне продуктов приводит к изменению структуры двухстадийного режима. Показана возможность управления волновыми характеристиками горения пористых сред с помощью изменения концентраций инертного газового реагента и пористости гетерогенных смесей. Переход на режим неполного превращения вещества с увеличением концентрации инертной составляющей в газовой смеси приводит к изменению структуры режима горения: расстояние между зонами реакций в режиме управления увеличивается, что приводит к уменьшению теплового взаимодействия между стадиями, падает массовый фильтрационный поток газа извне. В результате уменьшается скорость распространения фронта и температуры в зонах каждой из стадий.

Изменение пористости смеси приводит к перестройке структуры двухстадийной волны горения. Максимальное значение скорости потока газа при волновом превращении гетерогенной смеси достигается в области перехода от режима полного превращения в режим неполного. При малых значениях пористости, где реализуется режим неполного выгорания, скорость распространения фронта, температуры в зонах реакций двухстадийного фронта, глубина превращений конденсированной компоненты растут с увеличением проницаемости среды. В области полного выгорания с ростом пористости расстояние между реакционными зонами не меняется, массовый поток газа извне уменьшается, скорость распространения фронта растет.

Показано, что характер потери устойчивости двухстадийного фронта в режиме управления зависит от теплового взаимодействия между стадиями, и процессов массопереноса активных газовых реагентов в зоны реакции. Рост массового содержания инертной компоненты в газе приводит к перестройке режима полного выгорания конденсированного вещества в режим неполного.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАНЕ

Семенова О.А., Ефремов А.М.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
E-mail: oa-semenova@mail.ru

Неравновесная низкотемпературная плазма метана находит широкое применение в технологии изделий электронной техники. В частности, бинарные системы Cl_2/CH_4 и H_2/CH_4 находят применение при плазменном размерном травлении полупроводников групп A_2B_3 и A_3B_5, а также гетероструктур на основе GaN, AlN и InN, обеспечивая при этом высокую анизотропию процесса и низкую шероховатость обработанных поверхностей. Кроме того, плазму CH4 и смесей на его основе применяют в процессах «сухого» травления оксидов цинка, индия и олова в технологии широкого круга оптоэлектронных устройств. Следует отметить, что при плазменном осаждении поли- и нано- кристаллических алмазоподобных пленок используют смеси метана с молекулярными (CO_2, N_2, O_2, H_2) газами.

Оптимизация и разработка существующих технологических процессов с использованием плазмы метана невозможны без понимания взаимосвязей между внешними параметрами плазмы (вкладываемая мощность, давление и расход газа), ее внутренними электрофизическими характеристиками, кинетикой плазмохимических реакций и стационарным составом. Одним из перспективных методов получения такой информации является моделирование плазмы. Целью данной работы является модельный анализ влияния внешних параметров тлеющего разряда постоянного тока (P = 40–200 Па и i = 30–70 мА) на концентрацию активных частиц плазмы CH_4.

Алгоритм моделирования базировался на решении стационарного кинетического уравнения Больцмана в однокомпонентном приближении без учета электрон-электронных соударений и ударов второго рода. Допустимость однокомпонентного приближения предполагает, что метан является основным компонентом газоразрядной плазмы. Решение проводилось с помощью конечно-разностной консервативной схемы, точность контролировалась по балансу энергии электронов. В работе использовали оптимизированный набор сечений процессов под действием электронного удара, описанный ранее в статье [1].

Сформирована кинетическая схема (набор реакций и соответствующих сечений) для нейтральных и заряженных частиц. Получены данные по приведенной напряженности электрического поля, энергетическим распределениям электронов, константам скоростей процессов при электронном ударе, концентрациям нейтральных и заряженных частиц. Установлено, что процесс ассоциативного отрыва электрона от отрицательного иона H- + R → H-R + e оказывает существенное влияние на баланс заряженных частиц в плазме. Найдено, что преобладающим первичным нейтральным компонентом плазмы CH_4 является метан, а из вторичных (образующихся из продуктов диссоциации метана) наиболее заметны водород, пропан, ацетилен. Последнее образуется, в основном, в атомно-молекулярных процессах. Показано, что наибольшей концентрацией обладают радикалы H и CH_3, при этом концентрации CH, CH_2 ниже в среднем на пять порядков величины. Это обусловлено высокой скоростью их связывания с поверхностью. Отметим, что суммарная расчетная скорость связывания радикалов с поверхностью, удовлетворительно коррелирует с экспериментально измеренной скоростью роста полимерной пленки на поверхности, контактирующей с плазмой.

1. Семенова О.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 44-47.

ПГД В СМЕСИ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ-ВОЗДУХ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ТРУБАХ ОКОЛОПРЕДЕЛЬНОГО ДИАМЕТРА

Аксенов В.С., Авдеев К.А., Борисов А.А., Гусев П.А., Иванов В.С., Коваль А.С., Медведев С.Н., Сметанюк В.А., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Шамшин И.О.
Центр импульсно-детонационного горения ИХФ РАН, Москва, Россия
E-mail: smetanuk@chph.ras.ru

В 2010 г. в Центре импульсно-детонационного горения ИХФ РАН впервые создан экспериментальный образец горелки импульсно-детонационной скоростной (ГИДС) на природном газе – прообраз промышленных горелочных устройств нового поколения, совмещающих комбинированное воздействие на объекты, обдуваемые продуктами горения: ударно-волновое (механическое) и тепловое [1]. Важнейший научный результат работы [1] – доказательство возможности быстрого циклического перехода горения в детонацию (ПГД) [2] на преддетонационном расстоянии 2.5–3 м в трубе околопредельного диаметра (94 мм) с открытым концом при раздельной подаче природного газа и воздуха и при относительно низкой энергии зажигания (~ 1 Дж). Проблема инициирования детонации была решена в результате тщательного подбора формы и расстановки препятствий-турбулизаторов, обеспечивающих оптимальное согласование темпов ускорения пламени и усиления ударной волны (УВ). На образце ГИДС в [1] проведены экспериментальные исследования низкочастотного (0.03 Гц) циклического управляемого ПГД при подаче природного газа и воздуха с относительно низкой скоростью (~0.5–1.0 м/с).

В данной работе впервые реализован циклический импульсно-детонационный рабочий процесс в экспериментальном образце ГИДС в условиях раздельной подачи топливных компонентов – природного газа и воздуха – с существенно большими, чем в [1], скоростями (~10 м/с) и частотами – до 2 Гц. Результаты работы дают основу для дальнейшего значительного увеличения рабочей частоты и тепловой мощности перспективных ГИДС.

Экспериментальный образец ГИДС (рис. 1) состоит из двух сопряженных секций: смесительно-зажигающего устройства (СЗУ) с искровым источником зажигания (энергия зажигания ~1 Дж) и горелочного тракта – трубы диаметром 150 мм и длиной 5.5 м с препятствиями-турбулизаторами специальной формы и расстановки. Конструкция секций и детали их сопряжения, а также форма и расстановка препятствий – предметы патентован[ия, и здесь не обсуждаются.

Конец горелочного тракта открыт в атмосферу. Участок трубы длиной 2 м, примыкающий к открытому концу горелочного тракта, выполнен гладким, т.е. препятствия в нем отсутствуют.

На данной установке впервые реализован циклический импульсно-детонационный рабочий процесс в экспериментальном образце ГИДС в условиях высокоскоростного течения (~10 м/с) смеси природного газа (98.9% метана) и воздуха. Показано, что в горелочном тракте ГИДС диаметром 150 мм при использовании препятствий-турбулизаторов специальной формы и расстановки можно обеспечить надежный циклический ПГД на расстоянии 3–4 м от источника зажигания за время $\Delta\tau_{DDT} \leq 20$ мс.

1. *Фролов С.М., Аксенов В. С., Иванов В. С., Медведев С. Н., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Фролов Ф. С.* // Химическая физика. 2011. Т. 30. № 7. С. 77–80.
2. *Фролов С.М.* // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 31-44.

ИМПУЛЬСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ПАРАФИНА И ДОКОЗАНА В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Сосиков В.А., Уткин А.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: vaso@icp.ac.ru

Изучение проблемы прочности материалов всегда являлось одним из важнейших аспектов механики и гидродинамики. Существует масса экспериментальных методик позволяющих изучить данный вопрос в различных условиях. В данной работе ставилось целью провести в рамках одной методики серию экспериментов с жидкими и твердыми образцами одних и тех же веществ и изучить возможность интерпретации результатов в рамках теорий гомогенного и гетерогенного зародышеобразования.

В качестве объектов изучения были выбраны гомогенизированный парафин и докозан. Парафин представляет собой смесь твердых углеводородов метанового ряда от C_{18} до C_{35}. Докозан – насыщенный углеводород с химической формулой $C_{22}H_{46}$. В данной работе используется метод импульсного растяжения, при этом в процессе эксперимента с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR регистрируется зависимость скорости свободной поверхности от времени. К преимуществам данной методики можно отнести следующее: получение данных о прочности твердых тел и жидкостей в рамках одной методики (это дает возможность непосредственного сравнения результатов экспериментов); разрушение в процессе эксперимента происходит в очень тонком слое вещества, что существенно уменьшает роль границ и случайных неоднородностей. Амплитуда импульса сжатия в экспериментах изменялась от 0.2 до 2 ГПа.

Было обнаружено, что профили скорости свободной поверхности жидкого и твердого парафина качественно повторяют друг друга. Небольшая разница наблюдается только в форме откольного импульса, чей фронт в экспериментах с жидкостью значительно более резкий. Величина откольной прочности жидкого и твердого парафина равна примерно 20 МПа, а жидкого 15 МПа.

Принципиально другие результаты были получены в экспериментах с докозаном. Откольные прочности, зарегистрированные в жидкости и твердом веществе, оказались одинаковыми и равными 20 МПа. Профили скорости в жидком докозане качественно повторяют профили в жидком парафине, однако в твердом докозане получены совершенно другие результаты. В твёрдом состоянии при амплитуде входящего импульса меньше 1 ГПа наблюдается двух волновая конфигурация с упругим предвестником. Кроме того фронт пластической волны размывается из-за аномальной сжимаемости докозана. Таким образом, в твердом докозане наблюдаются упругие свойства, приводящие к формированию предвестника. Обнаружено, что у докозана при низких давлениях аномальная сжимаемость, исключающая формирование ударной волны.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Студеникин И.А., Грачёв В.В.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: stivan@bk.ru

Превосходные механические и диэлектрические свойства оксинитрида кремния Si_2N_2O при повышенных температурах делают его перспективным материалом для изготовления изделий из современной конструкционной керамики. По сравнению с нитридокремниевой, оксинитридная керамика более жаростойкая в окислительных средах [1]. Керамика из Si_2N_2O может изготавливаться такими методами порошковой металлургии как реакционное спекание [2], горячее изостатическое прессование [3,4] и элекроискровое спекание [5].

Методом СВС в [5] оксинитрид кремния получался сжиганием в газообразном азоте ($P(N_2)$=3МПа) смеси из кремния и его оксида, с добавлением конечного продукта (Si_2N_2O), а в [7] исследовался СВС оксинитрида кремния при давлении азота 10 МПа для исходных смесей из Si и SiO_2 (кристаллического, либо аморфного).

В данной работе изучался процесс синтеза оксинитрида кремния в режиме фильтрационного горении в азоте составов, состоящих и Si, SiO_2 и Si_3N_4, в диапазоне от 4 до 14 МПа. Si_3N_4 в исходной шихте был как тугоплавкий разбавитель и как химический реагент. Соотношение компонентов в исходной шихте было в пропорции из следующей химической схемы: $3(1\text{-}X)Si + SiO_2 + XSi_3N_4 + 2(1\text{-}X)N_2 \rightarrow 2Si_2N_2O$, где X – мольная доля.

Компоненты смешивались в планетарной мельнице. Было приготовлено три смеси компонентов – с содержанием Si_3N_4 0, 2,83 и 6,31 мол.% (соответственно 0, 10 и 20 масс.%). Далее высокопористый контейнер с 20г шихты (пористостью 70%) помещался в лабораторный реактор. Параметры горения определялись посредством вольфрам-рениевых термопар ВР5/ВР20. Синтезированный продукт исследовался методами рентгенофазового и химического анализа, и электронной микроскопии.

Результаты исследования были опубликованы в [7].

Выводы:

Определена оптимальная область параметров синтеза однофазного продукта. Начальное давление азота является удобным технологическим параметром, позволяющим регулировать химический и фазовый состав конечного продукта. Снижение давления азота приводит к увеличению содержания Si_2N_2O в конечном продукте. Разбавление исходной шихты нитридом кремния позволяет уменьшить недогорание кремния, но приводит к многофазности конечного продукта.

Синтез горением Si_2N_2O происходит в две стадии: (1) - образование Si_3N_4 и (2) - между Si_3N_4 и SiO_2, дающая Si_2N_2O. Стадия (1) протекает значительно быстрее стадии (2). Неполнота стадии (2) может быть связана с эффектом теплопотерь.

1. *M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata*, J. Am. Ceram. Soc., 1991, vol. 74, pp. 109–114.
2. *M.H Lewis, C.J. Reed, N.D. Butler*, Mater. Sci. Eng., 1985, vol. 71, pp.87–94.
3. *R. Larker*, J. Am. Ceram. Soc., 1992, vol. 75, pp.62–66.
4. *J. Zeng, I. Tanaka, Y. Miyamoto, O. Yamada, K. Niihara*, J .Am. Ceram. Soc., 1992, vol. 75, pp.148–152.
5. *M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto*, J. Eur. Ceram. Soc., 2003, vol. 23, pp. 2337–2341.
6. *N. Pradeilles, M.C. Record, R.M. Marin-Ayral, A.V. Linde, I.A. Studenikin, V.V. Grachev*, 2008, Materials Research Bulletin, vol. 43, no. 2, pp. 463–472.
7. *I.A. Studenikin, V.V. Grachev*, Inter. Journal of SHS, 2008, Vol. 17, No. 4, pp. 237–241.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМОЛ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ СМЕСИ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ И ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Субботин Д.И., Лернер А.С., Кузнецов В.А., Попов В.Е., Штенгель С.В., Кучина Ю.А.
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: subbotin1987@mail.ru

Применяя плазму в качестве окислителя, можно значительно повысить запасенную в синтез-газе химическую энергию, а также снизить содержание побочных продуктов, таких как смолы (конденсирующиеся при н.у. органические вещества). Летучие вещества, выделяющиеся из топлива при его нагревании подвергаются термоокислительному превращению с образованием широкого круга органических веществ. В зависимости от температуры и времени пребывания летучих веществ в реакторе основными компонентами смолы являются [1]:

1. Продукты первичного превращения целлюлозы и гемицеллюлозы (левоглюкозан, гидроксиацетальдегид, фурфуролы и др.), а так же лигнина – метоксифенолы.
2. Фенольные соединения – продукты превращения соединений первой группы
3. Алкилпроизводные ароматических веществ: аценафтен, метилнафталин, толуол и инден
4. Ароматические углеводороды (бензол, нафталин, антрацен с фенантреном и пирен)

При плазменной газификации температура синтез-газа, выходящего из реактора может составлять 1250 °С [2] и более, что вызывает практически полное разложение высокомолекулярных органических веществ [3] и основными компонентами смолы являются бензол, толуол и нафталин, общее содержание которых для топлив с высоким выходом летучих веществ не превышает 10 мг/м^3 [4].

Для исследования содержания и состава смол, содержащихся в синтез-газе в процессе воздушно-плазменной газификации смеси древесного угля и отходов древесины было проведено испытание на установке [5]. Пробоотбор и пробоподготовка осуществлялись по методике, представленной в [6]: синтез-газ пропускался через поглотительные приборы с охлажденным до -15 °С изопропиловым спиртом. При этом основное количество воды, содержащееся в синтез-газе, конденсировалось в первом поглотительном сосуде, а смолы в последующих пяти. Поглотительный раствор анализировался хромато-масс-спектрометрическим методом на капиллярной колонке длиной 100 м с 5% дифенил/95 % диметилсилоксаном.

1. *Milne T.A., Evans R.J.* Biomass Gasifier «Tars» : Their Nature, Formation, and Conversion. — Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998. — 204 p.
2. *Братцев А.Н., Кузнецов В.А., Попов В.Е., Уфимцев А.А.* // Теплофизика высоких температур. – 2011. Т.49, №2. С.251-255.
3. *Rabou L.P.L.M.* // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 577–581.
4. *Братцев А.Н., Кузнецов В.А., Лернер А.С., Попов В.Е., Субботин Д.И., Уфимцев А.А., Штенгель С.В.* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2012. №5 С. 33-36.
5. *Rutberg P.G. et al.* // Biomass and Bioenergy. 2011. Vol. 35. P. 495–504.
6. Biomass gasification – Tar and particles in product gases – Sampling and analysis [http://www.eeci.net/results/pdf/CEN-Tar-Standard-draft-version-2_1-new-template-version-05-11-04.pdf доступно 1.03.2013]

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti+0.5C В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Тарасов А.Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E–mail: aleksei_tarasov@mail.ru

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.

Ранее, для "быстрогорящих" СВС-систем (Ti+C, Ti+0,5C, Ni+Al и др.), нами было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения. В рамках конвективно - кондуктивной модели горения, наличие влаги в составе исходной смеси можно рассматривать как источник примесных газов, сильно влияющих на скорость горения. Для исключения образования плохо проницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, который и обеспечивает конвективный перенос тепла, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В этом случае, процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы. Это обеспечивало высокую проницаемость исходной шихты, как в процессе горения, так и после ее остывания, что, как предполагалось, должно было уменьшить влияние выделяющихся примесных газов, в т.ч. паров воды, на скорость горения. Если различия скорости горения при использовании различных марок сажи связаны с различным содержанием примесных газов, адсорбированных в саже, тогда грануляция также должна нивелировать влияние марки сажи на скорость горения.

В экспериментах использовались образцы насыпной плотности, для гранулирования в качестве связки использовался спиртовой раствор поливинилбутераля. Шихта сначала высушивалась, а затем в нее вводилось различное количество влаги (до 2%), которое контролировалось весовым методом.

В результате проведенных исследований было установлено, что скорость горения «влажной» смеси Ti+0.5C при продуве аргоном с перепадом давлений 1атм уменьшилась более чем в 2 раза (с 10мм/с до 4,5мм/с) по сравнению с «сухой» смесью. В то время как скорость горения без продува инертным газом изменялась незначительно. Для выяснения механизма влияния влаги на процесс горения в исходную порошковую смесь вместо влаги добавляли инертный негазифицирующийся разбавитель: карбид титана (до 4%). Такое количество карбида титана было выбрано исходя из условия равенства количества тепла, необходимого для нагрева и испарения влаги, количеству тепла необходимого для нагрева инертной добавки до температуры горения. В результате проведенных экспериментов было показано, что в условиях продува образца аргоном скорость горения незначительно уменьшалась (с 10 мм/с до 8 мм/с) скорости горения.

Однако, при использовании гранулированных смесей, изготовленных из «влажной» смеси, скорость горения как при наличии, так и отсутствии потока, по сравнению с гранулированными смесями из «сухой» шихты меняется слабо и находится в интервале 7 – 9мм/с. 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 в интервале 7 – 9мм/с. Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение гранулированных смесей позволяет нивелировать влияние примесного газовыделения на скорость горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00376-а; № 12-08-01161-а)

ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЛАНТАНИДОВ В АТМОСФЕРЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Тухбатуллин А.А., Муфтахутдинов М.Р., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
E-mail: ink@anrb.ru

Свечение при разрушении (триболюминесценция, ТЛ) некоторых кристаллических тел, в особенности неорганических солей лантанидов, содержит две спектральные компоненты: твердотельную и газовую. Первая совпадает со спектром фотолюминесценции кристаллов, вторая – это линии молекулярного азота, возникающие при электрических разрядах, в частности в воздухе [1]. К настоящему времени не было четких данных о том, свечение каких, помимо азота, газов, насыщая ими окружающую кристаллы атмосферу, можно уверенно регистрировать при триболюминесценции.

Данная работа посвящена выявлению особенностей влияния инертных газов (He, Ne, Ar, Xe), на твердотельную и газовую компоненты ТЛ неорганических солей лантанидов с целью поиска новых эмиттеров и выявления новых закономерностей ТЛ.

В спектрах ТЛ солей лантанидов, регистрируемых во время продувки кристаллов инертными газами: He, Ne, Ar, Xe, положения полос ионов Ln^{3+} и линий азота практически не изменяются. Однако интенсивность излучения и спектральный состав газовой компоненты зависят от вида газа и режима продувки. Напуск в кювету инертных газов ведет к увеличению интегральной интенсивности ТЛ примерно в 30-40 раз по сравнению с интенсивностью на воздухе. При вытеснении азота из кюветы этими газами свечение N_2 не исчезает, а наоборот, его интенсивность растет. Аналогичный рост интенсивности наблюдается и для твердотельной компоненты.

В спектре ТЛ при напуске инертных газов, что ранее для ТЛ еще никем четко не регистрировалось, наблюдаются линии этих газов и адсорбированного атмосферного азота, совместно составляющие газовую компоненту ТЛ. Так, для аргона в районе 670-850 нм наблюдаются раздельно 12 линий. Аналогичная картина наблюдается при продувке кюветы гелием, неоном и ксеноном. Линии атома He регистрируются в диапазоне длин волн 450-670 нм, линии атома Ne – при 550-750 нм, линии атома Xe расположены в основном в ближней ИК области 800-1050 нм. При напуске смесей инертных газов возможна регистрация линий всех компонентов смеси в определенных соотношениях, определяемых относительной интенсивностью этих линий.

Таким образом, люминесценцию инертных газов при ТЛ неорганических солей лантанидов, можно использовать для определения этих газов и состава их смесей. Эффект усиления интенсивности ТЛ в атмосфере инертных газов можно использовать для улучшения люминесцентных характеристик при создании триболюминесцентных датчиков и сенсоров разрушения.

1. *I. Sage, G. Bourhill. J.* // Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 2312.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КОНФИГУРАЦИИ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Штейнман А.Э., Столин А.М., Бажин П.М.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: alex@steinman.ru

СВС-экструзия является уникальным процессом позволяющим осуществлять пластическое деформирование твердых и тугоплавких материалов. Происходит это за счет сочетания СВС и обработки давлением - экструзии. СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез, позволяет нагреть материал до высоких температур за счет экзотермической реакции, то есть без приложения внешнего нагрева, что обеспечивает твердый материал пластичными свойствами, и таким образом дает возможность для осуществления экструзии - продавливания материала через матрицу. В результате такого процесса получают длинномерные изделия из твердых материалов (карбиды, бориды, нитриды и др.).

Актуальной задачей является повышение качества получаемых при СВС-экструзии изделий. Пластическая деформация, помимо способа изменения формы изделия, является мощным методом воздействия на структуру, а значит и на прочностные характеристики материала. Поэтому улучшить характеристики изделий можно за счет изменения схемы пластического деформирования таким образом, что бы повысить интенсивность деформации.

Для достижения этой цели предлагается использовать матрицы с новой конфигурацией - многоступенчатые, угловые и винтовые. Затем необходимо произвести сравнительное исследование получаемых образцом для выбора оптимальной технологической схемы.

В настоящей работе используется схема использования двухступенчатых матриц вместо одноступенчатых. Это позволяет увеличить время пребывания материала под действием деформации, благодаря чему материал имеет более однородную структуру, а также увеличивается интенсивность деформации, за счет чего достигается уменьшение зерна. Используются различные конфигурации двухступенчатых матриц, для определения оптимальных параметров.

В работе исследовался материал СТИМ 2/30Н, в основе которого TiC и в качестве пластичной связки 30 % Co. Исследования полученных образцов показали, что твердость материала при использовании двухступенчатого обжатия возрастает до 30 % по сравнению с одноступенчатым. Кроме того, при исследовании микроструктуры обнаружено, что средний размер зерен уменьшился, при этом возросла однородность по размерам зерен. Наблюдается значительно меньшее агломерирование и агрегирование зерен карбида титана.

В связи с этим можно сделать вывод, что целесообразно развивать метод СВС-экструзии, для достижения новых свойств у получаемых изделий, и достижения интенсивной пластической деформации в процессе экструзии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки выполнения работ в ФГБОУ ВПО "ТГТУ" в 2012 г. и плановом периоде 2013-2014гг.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО СВС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ РЕАКЦИОННЫХ ЯЧЕЕК

Шульц Д.С.[1], Крайнов А.Ю.[2]
[1]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия*
[2]*Томский государственный университет, Томск, Россия*
E-mail: d_schulz@mail.ru, akrainov@ftf.tsu.ru

При распространении пламени в безгазовых конденсированных системах важную роль играет гетерогенная структура вещества. В работах [1-3] для описания гетерогенной структуры СВС составов была предложена модель реакционной ячейки. В [4] предложена идея, и представлены некоторые результаты расчетов для моделирования СВС-синтеза с использованием модели реакционной ячейки сферической формы, где на макроуровне решается задача переноса тепла, а в реакционных ячейках по длине образца (на микроуровне) решаются задачи определения скорости реакции.

В настоящей работе в развитие модели, предложенной в [4] приводится математическая модель и результаты численного исследования распространения фронта горения СВС состава, когда скорость химического реагирования в каждой точке по длине образца СВС определяется из решения задачи диффузии реагентов в реакционных ячейках с учетом зависимости коэффициента диффузии от температуры. Под реакционной ячейкой понимается усредненный элемент гетерогенной структуры смеси порошков, способных к СВС синтезу. Форма элемента гетерогенной структуры принята в виде плоского слоя, состоящего из веществ A и B и продукта их синтеза AB [3]. В каждом элементе гетерогенной структуры СВС состава происходят процессы реакционной диффузии при температуре в соответствующих точках образца, меняющейся во времени в процессе распространения фронта реакции по образцу. Предполагается, что пространственное распределение температуры в реакционной ячейке отсутствует.

Проведено численное моделирование процесса СВС в рамках предложенного подхода. На макроуровне решается задача переноса тепла с учетом тепловыделения от реакции, в реакционных ячейках в каждой точке по длине образца (на микроуровне) решаются задачи определения скорости реакции, определяемой диффузионным переносом веществ A и B через слой продукта AB. Получены зависимости скорости фронта горения от размера реакционной ячейки. Определены зависимости скорости горения от параметра γ.

1. *Алдушин А.П., Хайкин Б.И.* // Физика горения и взрыва – 1974 – Т. 10, № 3. С. 313-323.
2. *Алдушин А.П., Хайкин Б.И.* // Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск: Наука, 1974. № 3. С. 11-12.
3. *Хайкин Б.И.* // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1975. С. 227-244.
4. *Чернецова В.В., Шкадинский К.Г.* // Химическая физика процессов горения и взрыва. Материалы XII симпозиума по горению и взрыву. Часть I. Черноголовка 2000. с. 153-155.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМЕ ТИТАН-САЖА

Щербаков А.В., Грядунов А.Н., Телепа В.Т., Щербаков В.А.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: ismandrew@ism.ac.ru

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) изучены закономерности высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной смеси титан-сажа, помещенной в инертную электропроводную среду, в условиях квазистатического сжатия. Дисперсная электропроводная среда используется для передачи давления и нагрева исследуемого образца. Разработана методика измерения тепловых и электрических параметров процесса при квазистатических давлениях до 100 МПа. В ходе ЭТВ получены временные зависимости температуры образца, дисперсной среды, действующие значения электрического тока и напряжения при различных давлениях сжатия.

Показано, что давление оказывает существенное влияние на режимы ЭТВ в гетерогенной смеси титан-сажа. При давлении 8 МПа на стадии инертного нагрева температура образца меньше температуры дисперсной среды. Это обусловлено тем, что электрическое сопротивление гетерогенной смеси больше, чем у окружающей электропроводной среды. Поэтому мощность электрического источника в образце меньше.

С увеличением давления до 100 МПа электрическое сопротивление гетерогенной смеси уменьшается и становится соизмеримым с электрическим сопротивлением среды. Это приводит к увеличению скорости нагрева образца. В результате осуществляется режим ЭТВ, в котором на стадии инертного нагрева температура образца совпадает с температурой дисперсной среды.

Высокое электрическое сопротивление гетерогенной смеси определяется низкой поверхностью контакта между частицами титана и сажи. Характерная для данных условий низкая теплопроводность гетерогенной смеси является причиной неоднородного нагрева. С ростом давления поверхность контакта между частицами увеличивается. Соответствующее увеличение теплопроводности обеспечивает однородный нагрев гетерогенной смеси. Таким образом, давление является важным параметром, который позволяет управлять режимами ЭТВ в гетерогенной смеси.

Отметим, что увеличение мощности электрического нагрева позволяет реализовать линейный нагрев исследуемого образца. Включение химического источника тепловыделения приводит к увеличению скорости нагрева образца и нарушению линейного режима нагрева. Отклонение от линейного хода на термограммах позволяет определить границу между стадиями инертного режима нагрева и экзотермическим взаимодействием. Это позволяет определить период индукции электротеплового взрыва в гетерогенной смеси титан-сажа. Получены экспериментальные зависимости периода индукции воспламенения гетерогенной смеси титан-сажа от скорости нагрева и давления сжатия. Показано, что увеличение давления приводит к увеличению периода индукции, а увеличение скорости нагрева – к уменьшению периода индукции.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ni-Al-W В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Щукин А.С., Сычев А.Е., Ковалев И.Д., Голосов Е.В., Вадченко С.Г.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: sem@ism.ac.ru

Исследования системы Ni-Al-W являются актуальными, так как соединения в этой системе обладают высокой температурой плавления и высокими эксплуатационными характеристиками [1,2]. Данные сплавы на основе не теряют эксплуатационых свойств даже при повышенных температурах и широко используются в промышленных целях для изготовления ударостойких деталей.

Повышение эксплуатационных характеристик изделий из жаропрочных сплавов на основе NiAl достигается путем формирования структур, стабилизированных наночастицами соединений тугоплавких металлов. Одним из способов получения жаропрочных материалов с интерметаллидной основой является модифицирование – дисперсионное упрочнение их структуры частицами тугоплавких металлов, имеющих высокую стабильность при высоких температурах.

В данной работе метолом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены образцы из смеси Ni+Al+20%(вес.)W (соотношение Ni-Al было эквимолярным). Исследования полученных образцов проводились методом рентгенофазового и микроструктурного анализа.

Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами в полученном материале является интерметаллид NiAl и W, а также фиксируются следы фазы NiW.

При исследовании микроструктуры излома синтезированного материала были обнаружены выделения на границе раздела W-NiAl (рис.1), которые свидетельствуют о протекании реакционной диффузии на межфазной границе с образованием интерметаллидных соединений на основе составляющих композит компонентов. Согласно данным энергодисперсионного анализа для наблюдаемых выделений характерно большое содержание вольфрама – от 70 до 88%(вес.), что соответствует соединениям W_2Ni и WNi.

Таким образом, в результате процесса СВС в системе Ni-Al-W формируется композиционный материал, представляющий собой матрицу NiAl с дисперсными включениями W. Особенностью фазообразования в данном случае является наличие на границе раздела NiAl-W тонкой прослойки, элементный состав которой соответствует интерметаллидам на основе системы W-Ni. Следовательно, в композите NiAl-W, полученном методом СВС, на границе раздела между NiAl и W происходит реактивная диффузия с образованием интерметаллидов W_2Ni и WNi.

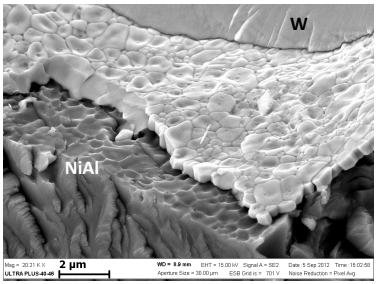


Рис.1. Микроструктура излома образца NiAl-W.

Литература

1. *J. Popovič, P. Brož, J. Buršík* Microstructure and phase equilibria in the Ni–Al–W system, Intermetallics, v. 16, No. 7, p. 847-942, 2008.
2. *Srdjan Milenkovic, André Schneider, Georg Frommeyer.* Constitutional and microstructural investigation of the pseudobinary NiAl–W system. Intermetallics , v. 19, no. 3, p. 342-349, 2011.

СОПРЯЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА И ПРОЧНОСТИ КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВОГО ГОРЕЛОЧНОГО АППАРАТА В СРЕДЕ ANSYS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕРФЕЙСА FSI

Яковлев И.А., Замбалов С.Д., Сиротинин Е.В., Скрипняк В.А., Козулин А.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: yakovlev-i-a@yandex.ru

В связи с совершенствованием технологических процессов сжигания углеводородного сырья, а также оптимизацией и разработкой новых конструкций энергоустановок с пониженной эмиссией загрязняющих веществ возникает острая необходимость в применении методов компьютерного моделирования. Часто такие расчеты осложняются тем, что в рамках одной задачи необходимо учитывать различные физические и химические явления, например, такие как движение газовых и жидких сред, химические реакции, турбулентность, теплопроводность, а также процессы деформирования. Эти процессы описываются различными классами уравнений и имеют существенно разные характерные времена. К тому же установки, предназначенные для сжигания углеводородного сырья должны иметь большой запас прочности, так как в процессе их работы элементы конструкций неравномерно нагреваются до значительных температур, что вызывает большие температурные напряжения и деформации. Для наиболее адекватного описания таких критических состояний используются нелинейные модели, которые вносят дополнительные сложности в комплексный расчет и его сходимость.

В данной работе излагаются некоторые результаты междисциплинарного газодинамического и прочностного анализа горелочного устройства вихревого типа, предназначенного для сжигания метана. Исследуемая конструкция является узлом комплекса для утилизации попутного газа. В качестве среды для решения данной задачи использовался программный пакет ANSYS.

Анализ рабочего процесса установки проводился в газодинамическом модуле ANSYS CFX, включая движение и смешение газовых потоков, образование продуктов сгорания с учетом химической кинетики и теплопроводность. В реакции окисления учитывалось образование побочных продуктов реакции (в том числе NO_X), скорость реакции ограничивалась скоростью смешения и уравнением Аррениуса. Для учета турбулентности использовалась k-e модель с моделированием течения в приграничном слое. В качестве некоторых результатов газодинамического анализа приводятся контуры распределения температур по потоку и конструкции в зависимости от расхода газа. Показано, как влияет величина суммарного расхода на форму факела горения и положение фронта пламени.

Для передачи данных газодинамического анализа (в виде температурных полей) в прочностной расчет использовался интерфейс ANSYS FSI в рамках интегрированного интерфейса ANSYS Workbench. Анализ НДС установки проводился в модуле ANSYS Mechanical. Для материала конструкции AISI 321 использовалось две различные модели материала: линейная упругость и билинейная модель упрочнения, учитывались зависимости механических и физических характеристик от температуры.

В результате прочностного расчета были получены распределения напряжений и деформаций. Особое внимание уделялось лопаткам импеллера, находящимся в зоне активного горения, т.к. их температура в среднем составляла 0.5 – 0.7 температуры плавления и напряжения достигали предела прочности. Построены графики, отражающие зависимость максимальных напряжений от средне интегральной температуры, температуры в точке максимума напряжений и расхода.

В заключении были сделаны некоторые выводы о применимости использованной методики для сопряженного численного анализа горелочных устройств вихревого типа, необходимости использования нелинейных моделей, а также даны рекомендации по улучшению текущей конструкции установки.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В ТЭНЕ

Сергеев О.В., Янилкин А.В.
Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова, Москва, Россия
E-mail: aleyanilkin@gmail.com

Одной из моделей развития детонации в конденсированных ВВ при ударно-волновом воздействии является концепция "горячих точек". Согласно этой модели, первоначальное инициирование реакции происходит на различных дефектах и неоднородностях, на которых локализуется энергия при прохождении ударной волны. Эта локализация приводит к разогреву вещества в области дефекта ("горячей точке"), который может достигать для ударных волн ~1ГПа 10^3 K и более. В такой области может начаться реакция с тепловыделением, достаточным для воспламенения соседних слоев вещества. Если горение распространяется достаточно быстро, объединение фронтов горения нескольких горячих точек может привести к детонации. Поэтому представляет интерес определение скорости горения сформировавшейся горячей точки в различных внешних условиях. Современные методы и вычислительные возможности позволяют непосредственно моделировать быстрые химические реакции в системах субмикронного размера.

В работе методом молекулярной динамики с реакционным потенциалом взаимодействия (ReaxFF) исследуется распространение плоского фронта горения в монокристалле ТЭНа из первоначально нагретого слоя. На основании данных о порядке химических связей, получаемом в расчете, выделяются связанные кластеры атомов, что позволяет анализировать изменение состава в разных частях расчетной ячейки с течением времени. Сравниваются критерии, по которым можно определять скорость фронта горения, в расчетах используется определение на основе анализа изменения химического состава. Показано, что скорость горения зависит от направления в кристалле. Рассматривается кинетика химических превращений, определяются основные реакции, по которым идет образование продуктов. Исследуется зависимость скорости распространения горения от внешнего давления в диапазоне от нормального давления до 30 ГПа, показано, что в рассматриваемом интервале давлений она линейно растет от 50 до 320 м/с. Результаты сопоставляются с данными, полученными в экспериментах и квантовых расчетах.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

ПОЛУЧЕНИЕ WC – КАТАЛИЗАТОРА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Назаров В.В., Скудин В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: avalexandrov91@gmail.com, ngavrilova@muctr.ru

Реакция конверсии метана в синтез-газ является одной из важнейших, пригодных для получения водорода. Кроме того, синтез-газ является основным сырьем в процессе Фишера-Тропша. В настоящее время углекислотная конверсия метана (УКМ) проводится только на лабораторном уровне. Перспективность применения УКМ связана, прежде всего, с некоторыми особенностями данного процесса. Одним из основных является утилизация в ходе реакции сразу двух парниковых газов CH_4 и CO_2, что особенно важно, учитывая наблюдаемые изменения климата планеты.

В связи с тем, что УКМ является каталитическим процессом, встает вопрос выбора катализатора. Традиционно используемые никелевые катализаторы обладают высокой активностью в данном процессе, но период их эксплуатации крайне низок вследствие закоксовывания. Использование металлов платиновой группы, также являющихся катализаторами УКМ, является экономически не целесообразным. Карбид вольфрама WC обладает изоэлектронным строением с Pt, что предполагает схожую каталитическую активность. Кроме того, WC является термически устойчивым соединением в таком высокотемпературном процессе как углекислотная конверсия метана.

Для получения высокодисперсного прекурсора катализатора в данной работе использовался золь-гель метод. Частицы триоксида вольфрама, полученные осаждением соляной кислотой из раствора паравольфрамата аммония, стабилизировали в растворах различных полимеров. Наиболее устойчивый золь был получен при введении полиэтиленгликоля в качестве стабилизатора. Порошок, полученный сушкой золя при комнатной температуре, активировали с целью получения карбида вольфрама. В качестве карбидирующего агента использовалась газовая смесь CH_4/H_2 в соотношении 60:40 (об. %). Методом температурно – програмированного карбидирования была определена температура активации, равная 760 ºС. Удельная поверхность полученного катализатора была определена низкотемпературной адсорбцией азота на анализаторе удельной поверхности и пористости и составила $S_{уд.} = 20{,}5$ м^2/г.

Каталитические испытания проводились в реакторе со стационарным слоем катализатора при различном времени контакта и в интервале температур 900-970 ºС. Масса загрузки катализатора составляла 1 гр.

С ростом времени контакта и температуры степень превращения исходных веществ и мольное соотношение продуктов H_2/CO возрастает. При температуре 900 ºС при времени контакта 0,3 мин. степень превращения метана и углекислого газа соответственно составили $X(CH_4) = 28{,}3$ % и $X(CO_2) = 60{,}9$ %, соотношение $H_2/CO = 0{,}43$. Повышение температуры до 970 ºС ведет к существенному росту этих важнейших параметров: $X(CH_4) = 95{,}1$ % и $X(CO_2) = 99{,}3$ %, соотношение $H_2/CO = 1{,}00$. Последнее значение соотношения H_2/CO является оптимальным для синтеза ряда органических веществ.

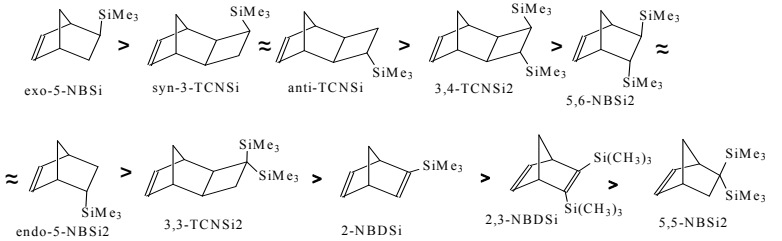
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ, НОРБОРНАДИЕНОВ И ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Анисимова Е.И., Гringольц М.Л., Филатова М.П., Бермешев М.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: gringol@ips.ac.ru

Норборнен и его производные широко используются в дизайне полимеров со свойствами, важными в практическом применении. Это объясняется легкостью введения в их молекулу разнообразных заместителей, а также способностью полимеризоваться по схеме аддитивной (винильной) и метатезисной (с раскрытием цикла) полимеризации. Недавно было показано, что при введении Me_3Si-заместителей в мономерное звено полинорборненов существенно увеличивается их газопроницаемость [1]. Однако с введением объемной Me_3Si-группы активность норборнена в аддитивной полимеризации резко уменьшается, а дизамещенный 5,6-бис(триметилсилил)норборнен вовсе не образует высокомолекулярных продуктов. В то же время синтез метатезисных полинорборненов с двумя Me_3Si-заместителями не вызывал особых трудностей [2]. Представлялось интересным сравнить реакционную способность кремнийзамещенных норборненов в метатезисной полимеризации (МП).

В данной работе изучена активность ряда структурно подобных мономеров норборненового типа в МП с участием Ru-карбенового комплекса Граббса I поколения: $Cl_2(PCy_3)_2Ru{=}CHPh$. Методами ГЖХ и ^{1}H ЯМР спектроскопии изучена МП норборненов, норборнадиенов и трициклононенов с одним и двумя Me_3Si-заместителями в различных стереоположениях. Определены видимые константы скорости гомополимеризации. Проведено сравнение активности мономеров путем их совместной полимеризации. Исследованы превращения катализатора Граббса в ходе реакции. Показано, что для всех изученных мономеров скорость инициирования МП значительно меньше скорости продолжения цепи. Найден ряд активности мономеров, согласно которому наибольшей активностью характеризуется экзо-5-триметилсилилнорборнен. Трициклононены более активны, чем норборнены с тем же числом и расположением заместителей. Последние более активны, чем соответствующие норборнадиены. Геминальный 5,5-бис(триметилсилил)норборнен (5,5-$NBSi_2$) не участвует в МП на катализаторе Граббса I, но полимеризуется в присутствии катализатора Граббса II поколения.



1. *Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E.* // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 7165–7172.
2. *Гringольц М.Л., Бермешев М.В., Старанникова Л.Э., Роган Ю.В., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.* // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. №11. С. 1970-1977.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ H_2O_2 К РАЗМЕРУ И СТРУКТУРЕ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И СМЕШАННЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ

Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: anbelna@gmail.com

Пероксид водорода является важнейшим экологически чистым окислителем. Современный способ его производства обладает рядом недостатков, связанных с использованием органического растворителя. Таким образом, актуальным является поиск новых методов получения H_2O_2 из водорода и кислорода. Наночастицы золота и палладия катализируют данную реакцию. Катализаторы на основе палладия проявляют низкую селективность, связанную с образованием воды. А низкий выход конечного продукта в случае катализаторов на основе золота связан либо с низкой активностью, либо селективностью. Смешанные золото-палладиевые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в данной реакции. Для дальнейшего повышения эффективности катализатора необходимо исследование энергетики реакции, выявление роли размера, структуры наночатсиц, а также роли одного и другого металла в каталитическом процессе.

В данной работе рассматривался процесс образования пероксида водорода по схеме $H+OOH=H_2O_2$ и процесс, снижающий селективность синтеза пероксида водорода, $H_2O_2=OH+OH$ на кластерах золота и смешанных кластерах золота и палладия методом скалярно-релятивистского DFT/PBE. В качестве моделей наночастиц выбраны: Au_2, Au_8, Au_{20}, Au_{32}, а также AuPd, Au_7Pd, $Au_{19}Pd$, $Au_{31}Pd$.

Изучение влияния размера кластера золота на эффективность синтеза H_2O_2 проводилось путем моделирования вышеуказанных реакций на атомах с самым низким к.ч, так как с этими атомами OOH связывается наиболее прочно. С увеличением размера кластера эффективность образования H_2O_2 на кластерах золота падает, так как происходит увеличение энергетического барьера миграции водорода к OOH и уменьшение энергетического барьера разрыва связи HO-OH. Замена атома золота на атом палладия приводит к изменению зависимости энергии активации образования H_2O_2 от размера кластера. Энергия активации разрыва связи HO-OH, как и в случае кластеров золота, уменьшается с увеличением размера кластера, однако чувствительность данного процесса к размеру кластера значительно ниже.

Влияние структурного эффекта проводилось путем моделирования реакций образования и распада пероксида водорода на вершине, ребре и грани кластеров Au_{20} и $Au_{19}Pd$. Активность образования H_2O_2 на кластере золота падает в ряду: вершина, ребро, грань. Десорбция H_2O_2 с поверхности кластера более предпочтительна, чем разрыв связи HO-OH. Следовательно, низкий выход H_2O_2 при использовании золотосодержащих катализаторов связан с низкой активностью золота в реакции образования перкосида водорода, но не с его диссоциацией. Замена атома золота на атом палладия приводит к значительному увеличению активности в реакции $H+OOH=H_2O_2$ и к снижению энергии активации диссоциации H_2O_2. Сочетание высокой активности и более выгодной десорбции пероксида водорода по сравнению с его диссоциации характерно для кластера $Au_{19}Pd$, содержащего атом палладия на грани кластера.

Наличие палладия снижает чувствительность синтеза H_2O_2 структуре и размеру кластера, а также способствует увеличению активности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-31011, 13-03-00320, 11-01-00280 и Гранта Президента МК-92-2013-3. Квантово-химический расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Борисевич С.С., Янборисов В.М., Мустаев А.Р.
Уфимский государственный университет экономики и сервиса, Уфа, Россия
E-mail: monrel@mail.ru

При приготовлении каталитической смеси ионно-координационной полимеризации диенов методом «отдельно» могут протекать как реакции алкилирования хлорида титана (IV), так и димеризация алюминий органического соединения (АОС). Далее алкилированная форма $TiCl_4$ восстанавливается до трехвалентного состояния и выпадает в осадок в виде фиолетовых кристаллов. Взаимодействие кристаллов с АОС приводит к образованию предреакционных центров (П.Ц.) ионно-координационной полимеризации, которые всю очередь, реагируя с мономером, образуют активные центры (А.Ц.). Мы полагаем, что концентрация П.Ц. соответствует концентрациям соединений алюминия $AlClxR_3$-x, где x = 0, 1, 2. Моделируя вышеупомянутые реакции, составили систему дифференциальных уравнений, которую решили методом Рунге-Кутта IV порядка с учетом следующих приближений: 1) реагенты в смеси абсолютно чистые (т.е. АОС не расходуется на примеси); 2) время протекания реакции составляет 30 минут; 3) соотношение металлов Al/Ti = 1,4, что соответствует наиболее активному катализатору [1]. При этом считая, что склонность к алкилированию уменьшается в ряду AlR_3>AlR_2Cl>$AlRCl_2$, с ростом способности к димеризации в этом же ряду. В результате решения получили соотношение концентраций АОС (в %) (AlR_3, AlR_2Cl, $AlRCl_2$, $AlCl_3$) (33:48:15:3) соответственно.

$$2AlR_3 \underset{k_{мон}}{\overset{k_{дим}}{\rightleftarrows}} (AlR_3)_2$$

$$TiCl_4 + AlR_3 \xrightarrow{k_a} RTiCl_3 + AlClR_2$$

$$2AlClR_2 \underset{k_{мон}}{\overset{k_{дим}}{\rightleftarrows}} (AlClR_2)_2$$

$$TiCl_4 + AlClR_2 \xrightarrow{k_a} RTiCl_3 + AlCl_2R$$

$$2AlCl_2R \underset{k_{мон}}{\overset{k_{дим}}{\rightleftarrows}} (AlCl_2R)_2$$

$$TiCl_4 + AlCl_2R \xrightarrow{k_a} RTiCl_3 + AlCl_3$$

Квантовохимическим методом B3LYP/6-311G(d,p) оценили значения энтальпии вышеуказанных реакций при 298.15 K. В качестве алкильного радикала (R) выбрали метильный и этильный радикалы. Димеризация хлорзамещенных АОС термодинамически выгоднее, чем триалкилалюминия, независимо от длины алкильного радикала. При этом значение энтальпии реакции димеризации $AlEt_3$ почти на 17,9 кДж выше, чем значение энтальпии реакции димеризации $AlMet_3$. Все это соответствует экспериментальным данным [2] и говорит в пользу выбранного метода расчета. Если реакции алкилирования $TiCl_4$ как триметил- так и триэтилалюминием экзотермическая (энтальпия равна -22,2 и -39,3 кДж/моль, соответственно), то алкилирование хлорзамещенными АОС характеризуется более высокими значениями энтальпии реакции. Взаимодействие хлорида титана (IV) с триметил- и с триэтилалюминием носит эндотермический характер (20,6 и 10,2 кДж/моль, соответственно). Увеличение длина алкильного радикала увеличивает вероятность алкилирования $TiCl_4$.

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. 211 С.
2. Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В. и др. // Баш.хим.ж. 2010. Т. 17. С. 28-34.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ: КЛЕТОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРОДУКТОВ ГОМОЛИЗА ГЛИОКСАЛЯ В МАТРИЦЕ ЛЬДА

Гаджиев О.Б.[1], Игнатов С.К.[2]
[1]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН, Н. Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Н. Новгород, Россия*
E-mail: euriscomail@mail.ru

Приповерхностный слой ледяных частиц является резервуаром, где протекают процессы, вероятность которых в газовой фазе пренебрежимо мала. Химические реакции, протекающие в условиях приповерхностного слоя твердого тела или внутри кластера, существенно отличаются по своему механизму, термодинамике и кинетическим характеристикам от соответствующих реакций в газовой или жидкой фазе и до настоящего времени практически не исследованы. Целями данного квантово-химического исследования являются: 1) установление топологии поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы 2HCO$^{\bullet}$ (основных продуктов фотохимической диссоциации глиоксаля); 2) изучение реакционной способности предсказанных вторичных продуктов в матрице льда.

Поиск стационарных точек в системе 2HCO$^{\bullet}$ выполнялся на уровне теории CCSD(T,fc)/cc-pVTZ с предварительной оптимизацией геометрических параметров на уровнях B3LYP/6-311++G(2d,2p) и M06/6-311++G(2d,2p). Пути минимальной энергии реакций и топология ППЭ (Рис. 1) были установлены методом внутренней координаты реакции (IRC) на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p) и верифицированы на уровне CAS(6,6)/cc-pVDZ. На ППЭ системы 2HCO$^{\bullet}$ обнаружены циклическая радикальная пара 1, гидроксикарбен (2 и 3), карбен HCOCHO (конформеры s-trans-HCOCHO и s-cis-HCOCHO). Для последующего обнаружения интермедиатов (Рис. 1) в экспериментах по матричной изоляции было выполнено моделирование ИК–спектров на уровне CCSD(T,fc)/cc-pVTZ.

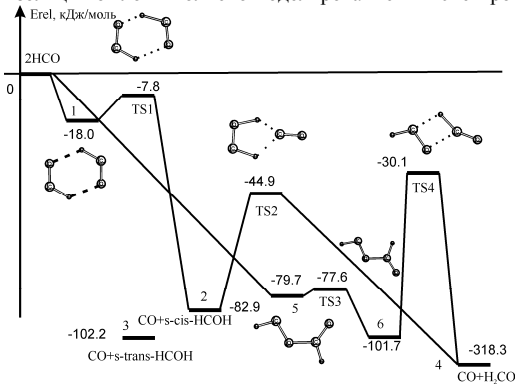


Рис. 1. Профиль поверхности потенциальной энергии системы 2HCO, установленный на уровне CCSD(T,fc)/cc-pVTZ.

Для гидроксикарбена (конформеры s-trans-HCOH и s-cis-HCOH) на уровнях CCSD(T,fc)/cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(2d,2p) и M06/6-311++G(2d,2p) была изучена реакция присоединения H_2O. Показано хорошее согласие между результатами расчетов CCSD(T,fc)/cc-pVTZ и M06/6-311++G(2d,2p). Для s-trans-HCOH установлено, что реакция внедрения эффективно конкурирует с каталитической изомеризацией с образованием H_2CO. Для карбенов 5 и 6 реакция внедрения обнаружена только для s-cis-конформера. Для сокращения вычислительных затрат без потери точности предложено применение композитного приближения CCSD(T)/cc-pVTZ//M06/6-311++G(2d,2p). Для сложного эфира HOCHOCHO (продукта гидратации HCOCHO) показаны пути гидролиза и гидратации.

НОВЫЕ КОРРОЗИОННО-ПАССИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Гадзацева В.Т., Арутюнянц А.А., Чигорина Т.М.
Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова, Владикавказ, Россия
E-mail: tchigorina@mail.ru

За последние годы реакция гидросилилирования стала самым популярным методом получения не только мономеров, но и для создания нового типа кремнийорганических полимеров (реакция полиприсоединения) и кремнийорганических композиций ускоренной вулканизации. Одним из важнейших компонентов реакции является катализатор, позволяющий влиять на скорость вулканизации, структуру формирующей сетки, температуру и глубину отверждения, а также получать композиции с нужным набором физико-химических характеристик.

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам - комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда.

Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидроксилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксосодержащего силана до соответствующего катион – радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры, что особенно важно для промышленных условий.

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения (90^0 – 60^0C). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц – $5\cdot10^{-4}$ – $3\cdot10^{-3}$.

Установленные корреляционные зависимости между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы и разработанные материалы с их использованием найдут применение в изделиях электронной техники – для защиты и герметизации приборов, устройств в электро- и радиотехнике, для изготовления волоконно-оптических материалов.

СИНТЕЗ СОЛЕЙ ТРИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНИЛИЯ, СОДЕРЖАЩИХ B И Al, И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Галиуллин А.Н.[1,2], Файнгольд Е.Е.[1], Бабкина О.Н.[1], Саратовских С.Л.[1]
Махаев В.Д.[1], Бравая Н.М.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: 19gan91@mail.ru

Актуальной задачей полимерной химии является разработка новых эффективных активаторов металлоценовых комплексов для полимеризации олефинов, способных заменить широко используемый метилалюмоксан (МАО).

В работе приведены данные по синтезу, характеристике и исследованию активирующих свойств тетракис(перфторфенил)бората и тетракис(перфторфенил)алюмината трифенилциклопропенилия в каталитических системах на основе металлоценовых комплексов в полимеризации олефинов. Для синтеза $[Ph_3C_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1) в работе впервые применен твердофазный механохимический метод, исключающий применение растворителей на стадии синтеза. Указанное соединение получали путем механической активации эквимолекулярной смеси твердых солей $[Ph_3C_3]^+Br^-$ и $K[B(C_6F_5)_4]$ с последующей экстракцией полученного продукта. Целевой продукт 1 получен с выходом 62%. С применением описанной в литературе методики синтеза алюминатов [1] впервые реакцией $LiAl(OC_6F_5)_4$ с $[Ph_3C_3]^+Br^-$ получен $[Ph_3C_3]^+[Al(OC_6F_5)_4]^-$ (2). Выход продукта 2 составил 49%. Полученные активаторы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

Представлены результаты по полимеризации пропилена на каталитической системе $Ph_2CCpFluHfMe_2$/триизобутилалюминий (ТИБА)/1. Активность системы соизмерима с активностью $Ph_2CCpFluHfMe_2$/МАО. Обнаружено, что 2 не активирует $Ph_2CCpFluHfMe_2$ в реакциях полимеризации олефинов, но образует комплекс с $CpZrClMe_2$, активный в гомополимеризации этилена.

Каталитические системы $Ph_2CCpFluHfMe_2$/ ТИБА/1 и $CpZrClMe_2$/ ТИБА/2 исследованы методами ЯМР и спектрофотометрии в отсутствие и в присутствии гексена-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-31111-мол_а, 12-03-00974-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

1. Y. Sun, M.V. Metz, C.L. Stern, T. J. Marks // Organometallics 2000, 19, 1625-1627

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ ТЕТРАИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЕМ

Жарков И.В.[1,2], Бравая Н.М.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
E-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Несмотря на то, что синтезу и характеристике тетраизобутилалюмоксана (ТИБАО) посвящено большое число работ 60-70 годов, экспериментальные данные о строении этого простого соединения неоднозначны и противоречивы. Трудности экспериментального изучения связаны с тем, что, в процессе гидролиза триизобутилалюминия, ТИБАО зачастую получают в смеси с олигомерными алюмоксанами. Так же известно [1], что ТИБАО образуется в виде димера, и следует учитывать возможность образования ассоциатов ТИБАО с триизобутилалюминием (ТИБА).

В работе приведены впервые рассчитанные структуры ТИБАО (мономера и димера), а так же его комплексов с ТИБА, образование которых возможно в процессе синтеза ТИБАО.

Квантово-химический расчет структур был выполнен в пакете Gaussian 09, с помощью метода DFT. Геометрия и энергетические характеристики были смоделированы с использованием нового гибридного функционала ωB97X-D, который был предварительно опробован рассчетами эксперементально изученных структур и реакций алюминийорганических соединений. В качестве базисного набора для H, C и O был выбран 6-31+G(d); для валентных электронов алюминия - LANL2DZ, а для внутренних – псевдопотенциал ECP10MWB.

Мономерный ТИБАО является линейной молекулой (<Al-O-Al=180°) с двугранным углом между плоскостями [^{i}Bu]C-Al-C[^{i}Bu] 106°. Фрагмент Al-O-Al сильно поляризован, с распределением заряда +2.06 (Al) и -1.55 (O). Структура близка к расчитанной для мономера тетраметилалюмоксана [2]. В димере ТИБАО, включающем в себя два четырех- и два трехкоординированных атома алюминия, ^{i}Bu группы, связанные с двумя эквивалентными атомами, расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости ^{i}Bu групп, координированных к другой паре эквивалентных атомов алюминия. Длина Al-O связи 1.741 A (Al-3x) и 1.883 A (Al-4x), при этом длина Al-O связи в мономере равна 1.716 A. Данные расчета соответствуют данным рентгеноструктурного анализа для димерной молекулы тетратретбутилалюмоксана [3]. При димеризации фрагмент Al-O-Al перестаёт быть линейным. Это, вероятно, является причиной меньшей реакционной способности димера, наряду с пространственной экранированностью алюминия,. Сравнение вычисленных энергий мономерного ТИБАО и димера дает оценку энергии димеризации ТИБАО $E_{дим}$ ~ -60 ккал/моль. Энергии комплексообразования ТИБАО с одной, двумя и тремя молекулами ТИБА оценены как -39.5, -15.7 и -63 ккал/моль соответсвенно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-31111-мол_а, 12-03-00974-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

1. G.A. Razuvaev et. al. // Russ. Chem. Bull., 1975, 24, 2434.
2. M.R. Mason et. al. // J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4971.
3. N.P. Luhtanen et. al. // J. Organomet. Chem., 2002, 648, 49.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА, НАНЕСЕННЫХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Заводчикова А.А., Лобанов А.В.
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: zavodchikova.anna@gmail.com

Возрастающий интерес исследователей к фталоцианинам непереходных металлов (MPc) продолжает расти, что объясняется постоянным расширением их сфер применения. Фталоцианины и их производные широко используются в качестве красителей и пигментов, катализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, лазерных красителей и оптических фильтров, компонентов фотовольтаических ячеек, медицинских препаратов. Перспективно и применение фталоцианинов, в частности, фталоцианина алюминия (AlPc), в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии ряда заболеваний. Однако AlPc нерастворим в воде и обладает низкой растворимостью в органических растворителях, что ограничивает возможности его практического применения. Поэтому целесообразным представляется предварительное нанесение фталоцианинов на наночастицы модифицированного катионными ПАВ монтмориллонит (МКПМ), которое возможно позволит улучшить взаимодействие AlPc с другими компонентами систем. Способность MPc, нанесенных на МКПМ, генерировать синглетный кислород (СКЛ), представляет в этой связи особый интерес, так как предполагается, что именно с участием СКЛ связано фотодинамическое действие красителей.

Обнаружено, что при облучении пленок ПММА, содержащих нанесенный на МКПМ AlPc (2.2 – 3.8 мас%), видимым светом расходование 9,10-дифенилантрацена (ДФА) протекает с низкой скоростью. С уменьшением содержания AlPc на МКПМ (~ 0.4 мас.%), его фотохимическая активность усиливается. Он становится эффективным фотокатализатором окисления ДФА как в полимерных пленках, так и в дисперсиях. Предположительно это может быть связано с хорошо известной способностью MPc к ассоциации и образованию агрегатов.

Анализ спектров поглощения дисперсий МКПМ с нанесенным AlPc в толуоле при больших содержаниях (3.8 мас.%) свидетельствует об образовании ассоциатов. Это проявляется в уширении Q-полосы (до 65 нм на половине высоты) и ее смещении в коротковолновую область ($\lambda_{макс.}$ = 647 нм) по сравнению с раствором AlPc в ДМФА (17 и 671 нм, соответственно). При содержании AlPc порядка 0.4 мас.% спектр поглощения в толуоле аналогичен спектру в ДМФА, однако максимумы полос поглощения смешаются в разные стороны. Аналогичные эффекты наблюдаются и в пленках ПММА, содержащих AlPc/МКПМ.

В отличие от AlPc, спектр дисперсии фталоцианина цинка (ZnPc), нанесенного на МКПМ, в толуоле качественно сохраняет свою форму и в растворе ZnPc в ДМФА, однако наблюдаются существенные сдвиги максимумов полос поглощения в длинноволновую область. Очевидно, сдвиг полос обусловлен изменением сольватации вследствие уменьшения полярности растворителя. В соответствии с этим в локально более полярной по сравнению с толуолом матрице ПММА смещение полос выражено в существенно меньшей степени.

Нанесенные на МКПМ AlPc и ZnPc являются эффективными фотокатализаторами, способными генерировать синглетный кислород. Их использование дает возможность внедрять фталоцианины на уровне близком к молекулярному в системы, с которыми непосредственно фталоцианины термодинамически несовместимы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ ПО МЕТОДУ С.В. ЛЕБЕДЕВА

Илолов А.М., Тшисвака М., Эзинкво Г.О., Розиев С.Т.,
Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: ilolov2@gmail.com

Для улучшения основных показателей процесса по неокислительному дегидрированию метанола в формальдегид нами в качестве инициатора использовался пероксид водорода [1]. Было показано, что в ходе превращения H_2O_2 в систему генерируются активные радикалы $HO^{\bullet}_2$, $^{\bullet}OH$ и происходит инициирование целевой реакции [2]. При этом температура снижается на 50-100°С.

Процесс превращения этанола в дивинил по С.В. Лебедеву проходит при температуре 400-420°С, давление атмосферное, катализатор ZnO/Al_2O_2.

В качестве инициатора нами также, как и в процессе превращения метанола, был использован пероксид водорода и выявлены основные три функции, снижение температуры на 10-15°С, увеличение селективности и выхода целевого продукта, увеличение реакционного цикла за счет уменьшения закоксованности поверхности катализатора.

Из синтезированных нами 40 образцов катализатора, наиболее эффективным оказался катализатор, приготовленный на основе γ- Al_2O_3 методом пропитки нитратами алюминия, цинка и калия.

На сегодняшний день предложено три механизма протекания реакции:

1. классический ацетальдегидный (по Горину),
2. предложенный С.В. Лебедевым этиленовый механизм, предполагающий комбинацию фрагментов этилена с ацетальдегидом,
3. бутиленовый, обнаруженный нами.

Каждый механизм вносит свой вклад в образовании дивинила. Впервые нами по кинетическим закономерностям оценена доля участия того или иного механизма в данной реакции. Вклад маршрутов образования дивинила в общую скорость его образования по описанным выше механизмам находится в соотношении 8:1:1. Кроме того нами изучен механизм воздействия пероксида водорода на целевую реакцию. Показано, что под воздействием пероксида водорода инициируется основная реакция образования дивинила, ускоряется вклад механизма, протекающего с участием этилена, модифицируется поверхность катализатора, блокируется образование кокса и удлиняется срок службы катализатора за счет резкого уменьшения числа регенерационных циклов. Селективность процесса по дивинилу относительно теоретического выхода составляет при этом 80-90% против 75% в промышленных условиях при увеличении производительности работы катализатора в 2-2,5 раза.

1. *Илолов А.М., Талышинский Р.М., Третьяков В.Ф.* Способ получения формальдегида. Пат. № №2404959 РФ, 2009г.
2. *Илолов А.М., Талышинский Р.М., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н.* Способ получения дивинила. Пат. № 2459788 РФ, 2010г.

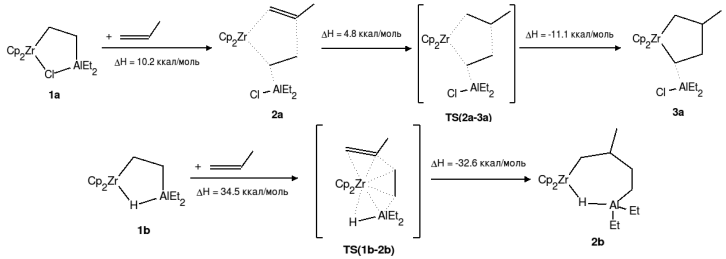
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛЕФИНА С КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cp_2ZrCl_2

Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
E-mail: islamov19@gmail.com

Открытие реакции циклоалюминирования α-олефинов алюминийорганическими соединениями в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 в соответствующие 1-этил-3-R-замещённые алюминациклопентаны [1] повлекло за собой активное развитие нового направления в металлорганическом синтезе. Ранее при исследовании механизма реакции методом спектроскопии ЯМР было установлено, что в качестве ключевых интермедиатов реакции циклоалюминирования алкенов выступают пятичленные биметаллические комплексы **1a, 1b** [2, 3] (схема 1). С целью детализации механизма реакции нами проведено квантовохимическое исследование процесса взаимодействия ключевых пятичленных Zr,-Al-комплексов с α-олефинами на примере пропена.

Квантовохимические расчеты были произведены с использованием метода PBE/3z [4]. На основе расчетных данных нами теоретически обоснован механизм взаимодействия каталитически активных центров с модельным алкеном (схема 1).

Схема 1



Установлено, что взаимодействие олефина с биметаллическим комплексом **1a** протекает через цирконоценциклопентан **3a**, в то время как ключевой комплекс состава $[Cp_2Zr(\mu\text{-}H)CH_2CH_2AlEt_2]$ **1b**, действующий наряду с хлорсодержащим аналогом **1a**, под действием олефина трансформируется до семичленного интермедиата **2b**. Различный механизм взаимодействия комплексов **1a** и **1b** с пропеном объясняется относительно большей прочностью связи Zr-H по сравнению с Zr-Cl [5], в результате чего фрагмент $HAlEt_2$ на данной стадии не удаляется из сферы атома циркония. В связи с этим, можно предположить, что дальнейший распад семичленного комплекса **2b** является более энергозатратным процессом по сравнению с переметаллированием цирконоциклопентана **3a**. Кинетические исследования взаимодействия алкена с каждым из двух комплексов, полученных встречным синтезом, подтверждают полученные данные.

1. *Джемилев У. М. и др.*, Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1989 (1), 207.
2. *Халилов Л. М. и др.*, Изв. АН, Сер. Хим., 2000 (12), 2086.
3. *Parfenova L. V., Gabdrakhmanov V. Z., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M.*, J. Organomet. Chem., 2009, 3725.
4. *Laikov D. N.*, Chem. Phys. Lett., 1997, 281, 151.
5. *Pankratyev E. Yu., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L., Dzhemilev U. M.*, Organometallics (2011), DOI: 10.1021/om200518h.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РОСТА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ

Коровина Н.А., Розенцвет В.А., Козлов В.Г.
Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия
E-mail: nellitlt@mail.ru

Полимеры 1,3-пентадиена, получаемые в промышленности методом катионной полимеризации, находят широкое применение в качестве адгезивов, пластификаторов и компонентов лакокрасочных материалов.

Характерной чертой катионной полимеризации 1,3-диенов является способность двойных связей образующейся макромолекулы к дальнейшим превращениям, что приводит к появлению разветвленных структур. Это затрудняет корректное применение известных методов расчета констант скоростей роста, основанных на измерении среднечисленной степени полимеризации. В этой связи, сведения о значениях констант скоростей роста при катионной полимеризации 1,3-диенов в литературе отсутствуют.

Целью работы является разработка нового метода определения констант скоростей роста в процессах катионной полимеризации 1,3-диенов. Метод заключается в проведении процесса полимеризации под действием инициатора, содержащего дейтерий, с последующим определением концентрации дейтерия в полимере методом ^{2}H ЯМР-спектроскопии. Расчет содержания дейтерия в полимере проводится относительно известного веса внутреннего стандарта – $(CD_3)_2SO$, введенного в раствор полимера при регистрации ЯМР-спектра.

В качестве примера была изучена катионная полимеризация 1,3-пентадиена под действием каталитической системы $TiCl_4$–CF_3COOD (дейтерированная трифторуксусная кислота). Процесс полимеризации 1,3-пентадиена в среде хлористого метилена протекает с высокой начальной скоростью. Можно полагать, что образование активного центра происходит при взаимодействии компонентов катализатора с последующим внедрением дейтерия в первую молекулу 1,3-пентадиена. Следовательно, начальные группы полимерной цепи должны содержать атомы дейтерия. Действительно, на ^{2}H ЯМР-спектрах синтезированного полимера обнаружены отчетливые сигналы с химическими сдвигами 0.90 и 1.62 м.д., которые, согласно расчетам, являются сигналами дейтерия в начальных группах поли-1,3-пентадиена с 1,4-*транс*- и 1,2-*транс*- структурой. С ростом конверсии мономера массовая доля дейтерия в полимере уменьшается, однако концентрация дейтерия, связанного с полимером, во всей реакционной массе остается практически неизменной. Экстраполяция последней зависимости на нулевую конверсию позволяет определить начальную концентрацию активных центров полимеризации в системе. Предполагая, что на начальном участке процесса структура активного центра полимеризации остается неизменной, а реакция полимеризации имеет первый порядок по мономеру и катализатору, можно оценить константу скорости роста полимерной цепи, которая составляет 3800 л/моль·мин.

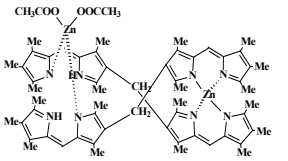
Предварительными контрольными экспериментами было показано, что единственный путь попадания дейтерия в полимер – это процесс инициирования полимеризации.

Таким образом, использование меченых дейтерием инициаторов и метода ^{2}H ЯМР-спектроскопии полимеров позволяет определить начальную концентрацию активных центров и рассчитать константу скорости роста катионной полимеризации 1,3-пентадиена.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ *БИС*(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТОВ) *d*-МЕТАЛЛОВ

Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: ivalex.09@mail.ru

Для разработки на основе *бис*(дипирролилметеновых) красителей новых материалов для оптических устройств, наряду со спектрально-люминесцентными характеристиками, необходимы представления о стабильности комплексов в кислых средах. Первые данные по кинетической устойчивости *бис*(дипирролилметенатов) в протонодонорных средах получены совсем недавно [1]. Установлено, что в условиях более, чем 100-кратного избытка уксусной кислоты, диссоциация геликатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), и Hg(II) с *бис*(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метаном [H_2L] в среде $CH_3COOH – C_6H_6$ (298.15 – 318.15 K) протекает с образованием спектрально регистрируемой двукратно протонированной формы лиганда $H_2L{\cdot}2AcOH$. Независимо от природы комплексообразователя скорость процесса диссоциации комплексов выражается уравнением реакции третьего суммарного порядка – первого по комплексу и второго по кислоте. Кинетическая инертность *бис*(дипирролилметенатов) увеличивается в следующем ряду: $[Cd_2L_2]<[Hg_2L_2]<[Cu_2L_2]<[Ni_2L_2]<[Zn_2L_2]<[Co_2L_2]$. К сожалению, полученные результаты не дают возможности предложить наиболее энергетически выгодный механизм реакции кислотной диссоциации комплексов. В связи с этим, нами была проведена интерпретация экспериментальных данных протолитической диссоциации *бис*(дипирролилметенатов) с применением квантово-химического анализа (PM6). На примере комплексов $[Zn_2L_2]$ и $[Cu_2L_2]$ выполнена оптимизация геометрии изолированной молекулы геликата с различным сочетанием комбинаций атак ее координационных центров уксусной кислотой. Определены энергетические и структурные характеристики промежуточных соединений, исходных веществ и продуктов реакции диссоциации. Полученные результаты показали, что основной вклад в общую скорость реакции диссоциации вносит лимитирующая стадия атаки второй молекулой уксусной кислоты атома азота одного из координационных узлов геликата, приводящая к образованию активированного комплекса с предполагаемой структурой:



Затем протекают стадии последовательного присоединения еще двух молекул кислоты по второму координационному центру и диссоциации комплекса до молекулярного лиганда и ацетата цинка. Последующее протонирование лиганда до $H_2L{\cdot}2AcOH$ также протекает очень быстро.

Таким образом, на основании результатов компьютерного моделировани впервые предложен механизм процесса протолитической диссоциации геликатов $[M_2L_2]$, экспериментальное подтверждение которого получено по результатам спектрального исследования кинетики реакций диссоциации геликатов $[M_2L_2]$ в смешанном растворителе $CH_3COOH – C_6H_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р_центр_а).

1. *Антина Л. А., Гусева Г. Б., Вьюгин А. И., Антина Е. В.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 1195–1200.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКНИСТЫХ СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Маркова Е.Б.[1,2], Красильникова О.К.[1], Серов Ю.М.[2]
[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
E-mail: krasilnikovaok@inbox.ru, ebmarkova@gmail.com

Одной из физико-химических характеристик для описания синтезируемых соединений является каталитическая активность.

Объектами данного исследования стала модельная реакция конверсия пропана и специально синтезированные смешанные катализаторы.

Для изготовления смешанных катализаторов был специально синтезирован нановолокнистый оксид алюминия, путем окисления пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде. Диаметр волокон, которого по данным ПЭМ, составляют 6 нм. Дальнейшая обработка нановолокнистого оксида алюминия изопропоксидом титана IV и триэтоксихлорсиланом, из газовой фазы приводит в образованию нановолокнистых смешанных катализаторов TiO_2/Al_2O_3 и SiO_2/Al_2O_3 соответственно. Диаметром волокон также составляет 6 нм.

Каталитический опыт проводили при атмосферном давлении в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором. В качестве исходного сырья использовали пропан высокой чистоты (99,98 % масс.). Основными продуктами каталитической конверсии пропана были метан, этан, этилен, пропилен.

Перед проведением катализа, оба катализатора подвергали обработки в токе водорода при температуре 873 К в течении часа.

Было установлено, что в зависимости от состава, катализаторы проявляют различную селективность. В случае TiO_2/Al_2O_3 была выявлена селективность по пропилену, проходящая через максимум (табл.1). А для катализатора состава SiO_2/Al_2O_3 происходит изменение селективности на этилен, выходящий на плато (табл.1).

Обработка каталитических данных в координатах уравнения Аррениуса позволила рассчитать энергии активации конверсии пропана, которые для каталитических процессов оказались на порядок ниже чем для термокрекинга (табл.1).

Таблица 1. Каталитические показатели реакции крекинга пропана.

	Температ, К	Скорость выхода C_2H_4,мкМоль	Селективность по C_2H_4, %	Скорость выхода C_3H_6,мкМо	Селективность по C_3H_6, %	E_a кДж/моль
термокрекинг.	-	-	-	-	-	143,43
TiO_2/Al_2O_3	873	-	-	29,14	66	30,72
SiO_2/Al_2O_3	773	29,22	50	-	-	25,90

1. *Krasilnikova O.K., Pogosian A.S., Serebryakova N.V., Grankina T.Y.* // Advances in Chemistry Research, Vol. 12. Nova Science Publishers. 2011

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА

Нгуен Тхи Тху Ха, Латыпова А.Р., Шаронов Н.Ю.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nguyenha_isuct@ymail.com

Процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации органических соединений с различными реакционноспособными группами находят широкое применение в широких областях химии и химической технологии. Одной из основных научно–прикладных проблем тонкого органического синтеза является разработка методов подбора оптимальных условий реакций с участием замещенных нитробензолов. Известно, что гидрогенизация нитрогруппы органических соединений протекает по сложным многомаршрутным стехиометрическим механизмам с образованием целого ряда побочных и промежуточных соединений, таких как, нитрозо-, азокси-, азо-, гидразобензолов [1]. Одним из определяющих факторов в селективности реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов по отношению к промежуточным продуктам являются природа и состав растворителя [2].

Цель работы – изучение кинетики реакций гидрогенизации нитробензола (НБ) на скелетном никелевом катализаторе при 303 К в водных растворах 2-пропанола; в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Исследование закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации НБ проводили кинетическим методом, аналитический контроль за ходом процесса осуществляли с использованием метода жидкостной хроматографии.

Доказано, что при гидрогенизации НБ на скелетном никеле во всех изученных растворителях наблюдается заметное участие водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора, что особенно характерно при низких степенях конверсии исходного соединения. Как показали проведенные исследования, зависимости скорости реакции от времени имели классический вид с областями нулевого и первого порядка по водороду. В нейтральной среде, а также в водном растворе 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты в ходе реакции в объеме раствора устойчиво фиксировали наличие фенилгидроксиламина при отсутствии других промежуточных продуктов.

При проведении реакции в растворителе с добавкой гидроксида натрия образование фенилгидроксиламина в растворе не зафиксировано. Однако, это не исключает его наличие в адсорбционном слое, о чем свидетельствует анализ материального баланса по исходному соединению и продукту реакции в ходе гидрогенизации.

Изучение кинетики реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина в водных растворах 2-пропанола свидетельствует о его высокой реакционной способности, которая резко возрастает при переходе от растворителя с добавкой уксусной кислоты к нейтральной среде и, особенно, к растворителю, содержащему гидроксид натрия.

Проведенные расчеты показали, что в присутствии добавок, скорости реакции гидрогенизации НБ были не пропорциональны величине адсорбции исходного соединения. Данный факт может быть обусловлен изменением реакционной способности второго участника реакции водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора.

В качестве реакционной среды для проведения реакции гидрогенизации НБ следует рекомендовать нейтральные среды и слабо щелочные среды, так как введение уксусной кислоты в водный раствор 2-пропанола приводит к заметному снижению наблюдаемой скорости процесса.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических реакций.

1. *Elaine A. Gelder, S. David Jackson, C. Martin Lok* // Chem. Commun. 2005. № 4. P. 522-524.
2. *Shrikant L., Karva Rajeev* // Ind.Chem.Res. 1988. V. 27. P. 21-24.

СИНЕРГИЗМ В КАТАЛИЗЕ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ Au-MO_X

Николаев С.А., Голубина Е.В., Пичугина Д.А., Мажуга А.Г., Безруков Д.С.
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: serge2000@rambler.ru

Эффект синергизма в катализе наночастицами переходных металлов заключается в неаддитивном росте активности биметаллической частицы M_1–M_2 в сравнении с суммой активностей ее монометаллических аналогов M_1 и M_2. Так, активность частиц Au-NiO, Au и NiO в изомеризации аллибензола равна 5580, 108 и 0 $ч^{-1}$ [1]. Изучение взаимодействий в биметаллических частицах, приводящих к синергизму, представляет безусловный интерес, т.к. позволяет разработать новые подходы к синтезу высокоэффективных катализаторов.

В настоящей работе были получены наночастицы Au, Au–MO_x, и MO_x (M = Cu, Ce, Ni, Ag, Zr), осажденные на Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 и ZnO. Каталитические свойства нанесенных частиц были изучены в гидрировании этина до этена при 357 K и в окисления CO до CO_2 при 373 – 723 K. Структурные и электронные свойства катализаторов были изучены с помощью методов рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Адсорбционные свойства композитов были исследованы методом функционала плотности.

Установлено, что введение 3-нм частиц оксида NiO в состав 2.5-нм частиц Au приводит к синергизму активности катализаторов Au–NiO/носитель в гидрировании этина. Размер синергетического выигрыша (активность Au–NiO - активность Au - активность NiO) равен 1466, 1147, 563, 569 $ч^{-1}$ для Au–NiO/Al_2O_3, Au–NiO/TiO_2, Au–NiO/ZnO, Au–NiO/ZrO_2, соответственно. Предложены механизмы, объясняющие высокую активность Au-Ni катализаторов, основанные на формировании новых активных центров: Au (+n) и искаженных частиц золота, входящих в состав золото - никелевых частиц.

Установлено, что введение наноразмерных оксидов MO_x (M = Cu, Ce, Ni, Ag, Zr) в состав 2.5 нм частиц Au приводит снижению температуры окисления CO в ряду нанесенных биметаллических композиций: Au–CuO/Al_2O_3 < Au–CeO_2/Al_2O_3 < Au–NiO/Al_2O_3 ≈ Au–AgO/Al_2O_3 < Au–ZrO_2/Al_2O_3. При окислении CO на катализаторе Au–CuO/Al_2O_3 наблюдается синергизм: температура 10% окисления CO на Au–CuO/Al_2O_3, CuO/Al_2O_3 и Au/Al_2O_3 равна 583, 623 и 693 K, соответственно. Предложены вероятные причины резкого роста активности окисления CO на биметаллических частицах Au–CuO с учетом специфики, как механизма реакции, так и структурных и электронных особенностей поверхности катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31011, 13-03-00320, 12-03-33062) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (гранты МК-92.2013.3, МК-2917.2012.3, МК-1621.2012.3).

1. *A.Yu. Vasil'kov, S.A. Nikolaev, V.V. Smirnov, A.V. Naumkin, I.O. Volkov, V.L. Podshibikhin* // Mendeleev Communication, 2007, V.17, №5, P.268-270

РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ 77 К РАСТВОРОВ ЦИКЛОГЕКСАНА И ДИЦИКЛОГЕКСИЛА ВО ФРЕОНЕ-113

Нэй Вин Тун[1], Щапин И.Ю.[1,2], Нехаев А.И.[2], Борисов Р.С.[2], Фионов А.В.[3]
[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*
[3] *Химический факультет МГУ им. М.В Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: nay.win2011@yandex.ru

Гамма- или рентгеновски облучённые замороженные при 77 К разбавленные (обычно 0.1-1 %-ные) растворы углеводородов RH во фреоне-113 (F113, $CFCl_2CF_2Cl$) используют для изучения методом ЭПР структуры и свойств углеводородных катион-радикалов (КР), которые образуются по механизму косвенной ионизации (реакции 1-3).

$$CFCl_2CF_2Cl \xrightarrow{\wedge} CFCl_2CF_2Cl^{+\bullet} + e^- \quad (1)$$

$$CFCl_2CF_2Cl + e^- \longrightarrow CFCl_2CF_2Cl^{-\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}CFClCF_2Cl + Cl^- \quad (2)$$

$$CFCl_2CF_2Cl^{+\bullet} + RH \longrightarrow CFCl_2CF_2Cl + RH^{+\bullet} \quad (3)$$

КР $RH^{+\bullet}$ стабильны в ограниченном температурном интервале 77-110±3 К. Выше указанной температуры спектры ЭПР КР $RH^{+\bullet}$ трансформируются в спектры ЭПР нейтральных радикалов $R^{\bullet}$, как полагают в результате ион-молекулярных реакций (4).

$$RH^{+\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + RH_2^+ \quad (4)$$

Подробно образование и реакции нейтральных радикалов в F113 не изучали. Неоднократно было замечено, что депротонирование КР углеводородов $RH^{+\bullet}$ с образованием нейтрального радикала $R^{\bullet}$ происходит селективно из мест с наибольшей спиновой плотностью на атомах водорода КР.

В тех же условиях возможно протекание неселективной реакции (5), результатом которой является статистический набор нейтральных радикалов $R^{\bullet}$, образованных при разрыве разных первичных, вторичных и третичных С-Н связей углеводорода RH.

$$RH + {}^{\bullet}CFClCF_2Cl \longrightarrow R^{\bullet} + CHFClCF_2Cl \quad (5)$$

Первый и второй типы образования нейтральных радикалов $R^{\bullet}$ мы назвали соответственно «внутренним» и «внешним» способами образования $R^{\bullet}$.

Метод ЭПР имеет ограничения. В случае нейтральных радикалов $R^{\bullet}$ в замороженном фреоне-113 метод ЭПР способен предоставить информацию лишь о ближайшем протонном окружении радикального центра (альфа и бета протоны).

В данной работе мы в дополнение к ЭПР экспериментам применили метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) для идентификации состава монохлорпроизводных углеводородов - конечных продуктов взаимодействия нейтральных радикалов $R^{\bullet}$ с молекулами F113 (реакция 6).

$$R^{\bullet} + CFCl_2CF_2Cl \longrightarrow RCl + {}^{\bullet}CFClCF_2Cl \quad (6)$$

В работе были изучены углеводороды: циклогексан (ЦГ) и дициклогексил (ДЦГ).

Спектры ЭПР КР $ЦГ^{+\bullet}$ (*цикло*-$C_6H_{12}^{+\bullet}$) и КР $ДЦГ^{+\bullet}$ ((*цикло*-$C_6H_{11})_2^{+\bullet}$) в F113, а также нейтральные радикалы $ЦГ^{\bullet}$ и $ДЦГ^{\bullet}$ получены нами впервые.

Структура $ЦГ^{+\bullet}$ и его селективное превращение в нейтральный радикал ранее были сообщены для некоторых других матриц, отличных от F113.

В случае ДЦГ при разрыве разных С-Н или центральной С-С связей КР или молекулы ДЦГ способны образовываться разные нейтральные радикалы циклогексильного типа, строение которых однотипно и недоступно для идентификации только по спектрам ЭПР.

Применённый нами комбинированный подход позволил установить, что в отличие от газовой фазы в замороженном F113 распад КР ДЦГ по центральной С-С связи не происходит, образуется статистическая смесь радикалов и их хлорпроизводных по реакциям (5) и (6). Показано, что в случае ЦГ реализуется селективная реакция (4).

Таким образом, в докладе обсуждаются структура и химическое поведение заряженных и нейтральных радикалов Фреона-113, ЦГ и ДЦГ в замороженных растворах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ pK_A C-H, N-H, O-H и S-H КИСЛОТ В НЕВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л.
Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: myuovchinnikov@gmail.com

Одним из свойств, характеризующих меру химической активности соединения в конденсированной фазе, является способность отдавать протон, имеющая количественное выражение через показатель кислотности (pK_a). К некоторым системам в силу ряда их свойств (интермедиатные структуры, высокоактивные таутомерные формы, трудноразделимые изомеры) могут быть применены только теоретические методы оценки pK_a. Ввиду немаловажной роли pK_a при понимании множества химических и биохимических процессов, а также нетривиальности процедур квантово-химического моделирования, корреляция между экспериментальными и расчетными данными [1, 2] заслуживает детального теоретического исследования.

В настоящей работе предложена схема оценки pK_a органических кислот в неводном растворителе (ДМСО) с использованием методов квантовой химии. Процедура вычисления pK_a включает несколько этапов. На первом этапе производится расчет газофазной кислотности исследуемого соединения. Показано, что композитные методы G3MP2B3, G4MP2, а также CBS-QB3 с высоким уровнем достоверности (стандартное отклонение равно 1.15, 1.13 и 1.29 ккал·моль$^{-1}$ соответственно, тестовый набор из 91 соединений) позволяют оценить величины газофазных кислотностей широкого спектра соединений. На втором этапе рассчитывается сольватационная поправка в приближении (IEF-PCM) –B3LYP/6-311+G(d,p). Установлено, что наиболее сбалансированным по точности, ресурсоемкости и временным затратам является подход к оценке pK_a, в котором среда учитывается только в рамках PCM модели, т.е. предлагаемая модель пренебрегает специфическим взаимодействием ДМСО с растворенным веществом. На третьем этапе погрешность вычислений pK_a нивелируется посредством корреляционных поправок. В рамках используемого тестового набора из 146 соединений установлены индивидуальные для каждого класса кислот (62 C-H кислоты, 55 N-H кислот, 17 (24) O-H кислот, 5 S-H кислот) величины корреляционных поправок. В отдельную группу из 7 соединений выделены O-H кислоты, способные к образованию циклических димеров.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (соглашение 8175).

1. *Ding F., Smith J.M., Wang H.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. No. 7. P. 2679-2691.
2. *Fu Y., Liu L., Li R.-Q., Liu R., Guo Q.-X.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 126. No. 3. P. 814-822.

МЕТОД МНОГОКАНАЛЬНОГО КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА В ВАРИАНТЕ МАТРИЦЫ РАССЕЯНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Озеров Г.К., Голубков Г.В.
Институт химической физики имени Н.Н.Семёнова РАН, Москва, Россия
E–mail: ozerow.georgiy.c@yandex.ru

Процессы, проходящие в верхних слоях атмосферы Земли, представляют большой интерес с позиций физической химии. В частности, реакция диссоциативной рекомбинации нитрозил иона $NO^+ + e^- \rightarrow N + O$ является одним из важнейших процессов E и D слоёв ионосферы. Известно, что она проходит через образование континуума состояний промежуточной ридберговской квазимолекулы. Для описания этой реакции было предложено применять метод многоканального квантового дефекта (МКД), который позволяет описывать ридберговские состояния системы. Этот полуэмпирический подход, основанный на исследовании точного асимптотического поведения волновых функций ридберговских состояний, позволяет избежать стандартных трудностей подобных расчётов из первых принципов. Необходимые для расчёта методом МКД зависимости адиабатических квантовых дефектов различных серий от параметров ядерной геометрии могут быть получены на основе обработки экспериментальных данных. Этот подход может быть задействован в различных схемах расчёта сечений. В частности, наиболее часто применяемым является класс методов, основанных на построении эффективных матриц реакции или рассеяния, определённых на открытых каналах.

В рамках этой работы была поставлена цель применить теорию многоканального квантового дефекта в классическом варианте S-матрицы к вычислению сечений реакции диссоциативной рекомбинации иона нитрозила с электроном для того, чтобы рассчитать парциальные сечения процесса, исследовать сходимость метода эффективной матрицы рассеяния в зависимости от числа учитываемых каналов и включить слагаемые второго порядка в разложении K-матрицы. В схему расчёта были включены три диссоциативных канала: $B^2\Pi$, $B'^2\Delta$ и $A''^2\Sigma^+$, которые взаимодействуют с $p\pi$, $d\delta$ и $p\sigma$ сериями, соответственно. Эти каналы отвечают основным путям распада промежуточной ридберговской квазимолекулы. Матрица реакции строилась согласно общим представлением теории МКД. В разложении теории возмущений по величинам неадиабатической связи ридберговских и диссоциативных конфигураций члены второго порядка рассчитывались в рамках квазиклассического подхода. Неадиабатическая связь с вращением не учитывалась. Процесс исследовался до энергий электрона 2 эВ. Для сечений реакции была получена ярко выраженная резонансная структура.

Применённый подход позволил установить зависимость парциальных сечений процесса диссоциативной рекомбинации с учётом квантовых эффектов и вкладов ридберговских состояний промежуточного автораспадного комплекса NO^{**}. Было показано, что эта теория позволяет получить экспериментально подтверждаемые результаты. Как и ожидалось, в рассматриваемом диапазоне электронных энергий вклад второго порядка в разложении матрицы реакции незначителен. В результате проверки сходимости было получено, что в подходе эффективных матриц необходимо учитывать первые десять колебательных состояний. Усреднение сечения процесса по состояниям реагентов позволило получить температурную зависимость константы скорости реакции, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными.

ГЕНЕРАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАДИКАЛЬНЫХ ФОРМ АЦЕТАМИНОФЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф.
Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru

Ацетаминофен (АА) (парацетомол, панадол и др.) широко применяется как болеутоляющее и жаропонижающее лекарственное средство. Известно, что передозировка АА может привести к повреждению печени и/или вызвать почечную недостаточность, что как предполагается, связано с окислением АА в печени с помощью кислорода и цитохрома Р450 до радикальных форм и N-ацетилбензохинонимина [1]. В этой связи представляет интерес генерация и изучение свойств радикальных форм АА.

В данной работе методом лазерного импульсного фотолиза (266 нм, 4-гармоника неодимового лазера, 6 нс, 1-10 мДж/импульс) исследована природа и реакционная способность интермедиатов, возникающих при прямом фотолизе АА и его химическом окислении радикальными частицами ($^{\bullet}OH$ и $SO_4^{-\bullet}$).

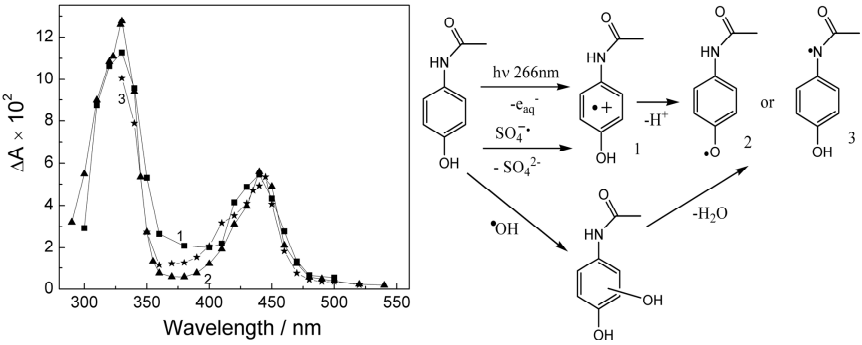


Рис. 1. Нормализованные спектры промежуточного поглощения в насыщенных воздухом растворах, наблюдаемые при: (1) – прямом фотолизе АА [2], (2) – фотолизе $K_2S_2O_8$ (генерация $SO_4^{-\bullet}$ радикала) в присутствии АА, (3) – фотолизе $FeOH^{2+}$ (генерация $^{\bullet}OH$ радикала) в присутствии АА.

На рисунке 1 представлена схема первичных фотореакций, протекающих при вышеуказанных условиях, а также соответствующие спектры промежуточного поглощения. Сходство спектров указывает на образование одного и того же основного интермедиата для всех трех систем. Анализ полученных в работе спектрально-кинетических данных и литературы позволил отнести данные спектры к поглощению N-ацетил-4-аминофеноксильного радикала (2), а не катион-радикала (1) или аминильного радикала (3). Установлено, что феноксильный радикал малореакционен по отношению к кислороду и гибнет в бимолекулярных реакциях с самим собой ($2k = (1.4 \pm 0.3) \times 10^9$ $M^{-1}c^{-1}$) и с супероксид-радикалом ($k = (9 \pm 2) \times 10^9$ $M^{-1}c^{-1}$) [2].

1. *Claassen C.D.* "Toxicology. The basic Science of poisons". New York, Chicago, Toronto, London. Sixth Edition, 2001 - 1236p.
2. *Литке А.В., Поздняков И.П., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Бажин Н.М., Чжан С., Фенг В., Наншенг Д.* // Химия высоких энергий, 43 (2009) № 1, С. 47–54.

АКТИВАЦИЯ АТОМАРНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА И СМЕШАННЫХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ КЛАСТЕРАХ.

Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: Julia.g.snyga@gmail.com

Эпоксиды очень важные продукты в химической промышленности. Существующие методы получения эпоксидов (хлоргидринный и пероксидный) имеют ряд недостатков, например, большое количество побочных продуктов. Другой метод получения пропилен оксида - использование в качестве катализаторов переходных металлов. Так, кластеры золота, нанесенные на поверхность TiO_2, способствуют высокому выходу реакции, но в тоже время выход реакции сильно зависит от формы и размера кластера [1]. Кластеры серебра успешно используются в реакциях окисления этилена до оксида этилена [2]. Однако, использование серебра в реакции окисления пропилена затруднено из-за низкой конверсии и выхода оксида пропилена. Известно, что биметаллические кластеры Ag-Au проявляют уникальные каталитические свойства в реакции окисления пропилена [3]. Активация кислорода является ключевой стадией в реакции окисления, поэтому необходимо детально изучить взаимодействие кислорода с кластерами.

Целью нашей работы является изучение активации атомарного и молекулярного кислорода на серебряных и золото-серебряных кластерах. Расчет проводился методов функционала плотности (DFT) с функционалом PBE с полноэлектронным λ-базисом.

Изучение активации атомарного кислорода на тетраэдрическом кластере серебра показало, что кислород координируется только на вершине и ребре кластера, т.е. по атомам с низким координационным числом. Энергии образования окисленных комплексов составляют 283 и 309 кДж/моль для структур с координацией кислорода на вершине и ребре кластера соответственно. При моделировании молекулярного кислорода на тетраэдрическом кластере серебра были получены структуры с тремя типами адсорбции: 1) молекулярной (Ag-O=O), 2) мостиковой (Ag-O-O-Ag), 3) диссоциативной (O-Ag-Ag-O). Адсорбция кислорода способствует разрушению кластера серебра.

Изучение взаимодействия атомарного кислорода с кластером $Ag_{19}Au$, где вершинный атом серебра заменен атомом золота, показало, что адсорбция кислорода происходит на вершине и ребре кластера. Причем, структура с координацией кислорода на ребре является наиболее энергетически выгодной, как и в случае серебра. Энергия образования структур с координацией кислорода на вершине и ребре составляют 228 и 293 кДж/моль соответственно. Разрушение структуры биметаллического кластера Ag19Au незначительно по сравнению с кластером серебра.

Полученные результаты необходимы для дальнейшего исследования реакции окисления пропилена на кластерах серебра и смешанных золото-серебряных кластерах.

Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев». Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-31011, 13-03-00320, 11-01-00280, Грант Президента МК-92-2013-3.

1. Lu J., Bravo-Suarez J.J., Takahashi A., Haruta M., Oyama S.T. J. Catal. 2005, V.232, P.85.
2. Lambert R.M., Williams F.J., Cropley R.L., Palermo A. J. Mol. Catal. Chem. 2005, V. 228, P. 27.
3. Chrètien S., Gordon M.S., Metiu H. J. Chem Phys. 2004, V. 121, P. 9931.

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

Романенко Ю.Е., Краснов А.И., Корпатенков Д.О.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: sellthecat@mail.ru

Изучение стадийности превращений замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы, расчет кинетических параметров реакций, а также разработка кинетических моделей представляется важной и актуальной задачей.

Модельные расчеты были проведены для промежуточных продуктов реакции гидрогенизации нитробензола: нитрозо-, азо-, азоксибензолов и фенилгидроксиламина.

Анализировались различные варианты кинетических моделей, базирующихся на следующих положениях:

– принято, что адсорбция водорода, а также гидрируемого соединения и продукта реакции протекает обратимо;

– гидрогенизация исходных соединений за счет взаимодействия с водородом, связанным с активными центрами поверхности катализатора, протекают необратимо;

– адсорбция водорода предполагает участие как одного, так и двух активных центров поверхности катализатора;

– водород и молекулы органических соединений не конкурируют за активные центры поверхности катализатора, в то время как адсорбция исходного и конечного соединения может идти по конкурентному и неконкурентному механизмам адсорбции;

– взаимодействие исходного соединения с активными центрами может сопровождаться окислением поверхности катализатора или его отсутствием;

– возможно протекание процесса восстановления окисленной поверхности катализатора адсорбированным водородом.

При проведении модельных расчетов соотношение констант обратимых стадий были взаимозависимыми и отвечали строго фиксированным значениям, часть констант рассчитывали непосредственно по экспериментальным данным, часть из них варьировалась. Принято, что лимитирующей стадией процесса являлось присоединение первой молекулы водорода к реакционно-способной группе, так как промежуточных продуктов гидрогенизации исходных соединений в объёме фазы не зафиксировано.

Проверка соответствия предлагаемой модели экспериментальным данным проводилась по трём независимым параметрам: изменению концентраций гидрируемого соединения, продукта реакции – анилина, а также наблюдаемой скорости поглощения водорода из газовой фазы как функции времени. Расчёты по предлагаемым кинетическим моделям показали, что, например, для азоксибензола [1], лучшее согласование расчетных и экспериментальных значений наблюдалось, если принимали, что:

– адсорбция водорода и органики идёт по неконкурентному механизму, исходного и конечного соединения – по конкурентному;

– вклад стадии окисления поверхности катализатора при гидрогенизации азоксибензола незначителен, и ее можно не учитывать в оптимальном варианте кинетической модели.

Расчетные значения кинетических параметров не должны выходить за пределы коридора ошибок, обусловленных воспроизводимостью экспериментальных данных.

Можно констатировать, что предлагаемые варианты кинетических моделей для различных соединений удовлетворительно описывает всю совокупность полученных экспериментальных данных и могут быть использованы как элемент общего кинетического описания реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов.

1. *Лефёдова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Комаров А.А., Буданов М.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 1. С. 37-41.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ РАСПАДЕ ЭНДОПЕРОКСИДА 1,4-ДИМЕТИЛНАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Nd(III), Yb(III) И Eu(III)

Сафаров Ф.Э.[1], Казаков Д.В.[1,2]
[1] *Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*
[2] *Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия*
E-mail: farit_safarov@mail.ru

Пероксиды традиционно используются в органическом синтезе и в качестве инициаторов радикальных процессов [1]. Велика роль перокси-соединений в биохимии, а также в механизмах генерации света в химических и биологических системах [2]. Одними из важнейших реакций с участием пероксидов являются трансформации, приводящие к синглетному кислороду – окислителю и важному интермедиату химических и биохимических процессов [2]. К таковым относятся реакции эндопероксидов, в которых $^1O_2$ генерируется с высоким выходом в результате разложения пероксида на исходный углеводород и кислород.

В настоящей работе сообщается о хемилюминесценции в видимой и ближней инфракрасной области спектра, сопровождающей распад эндопероксида 1,4-диметилнафталина ($CHCl_3$, 55 ^oC) в присутствии β-дикетонатных комплексов $Nd(L)_3 \cdot nH_2O$, $Yb(L)_3 \cdot nH_2O$ и $Eu(L)_3 \cdot nH_2O$, где L: 2.2-диметил-6.6.7.7.8.8.8-гептафтор-3.5-октандион, 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон и 2,4-пентандион. Показано, что эмиттерами свечения являются возбужденные ионы лантаноидов с максимумами излучения при λ = 900 и 1060 нм для Nd(III), 990 нм для Yb(III) и 580, 615 и 700 нм для Eu(III), а ключевую роль в механизме хемилюминесценции играет синглетный кислород, образующийся при разложении эндопероксида. Аналогичные результаты получены при разложении эндопероксида на поверхности силикагеля в присутствии нанесенных на него хелатов Nd(III), Yb(III) и Eu(III). Возбуждение лантаноидов может происходить как по механизму передачи энергии с димоля синглетного кислорода, так и в результате окисления их лигандов синглетным кислородом, с последующей передачей выделяющейся в этом процессе энергии на Ln(III).

Сделанные находки открывают возможность создания хемилюминесцентной пробы на синглетный кислород, основанной на характерном свечении лантаноидов, и представляют собой редкий пример наблюдения ХЛ неодима и иттербия.

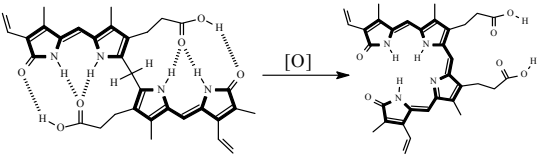
1. The Chemistry of Peroxides, Ed. Z. Rappoport, Patai Series, Wiley, Chichester, 2006, Vol. 2.
2. *W. Adam, D.V. Kazakov, V.P. Kazakov*, Chem. Rev., 2005, 105, 3371.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ОКСИЛЕНИЯ БИЛИРУБИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ХЛОРОФОРМЕ

Серебрякова М.К.[1], Соломонов А.В.[1], Румянцев Е.В.[1], Антина Е.В.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E–mail: HiggiTown@yandex.ru

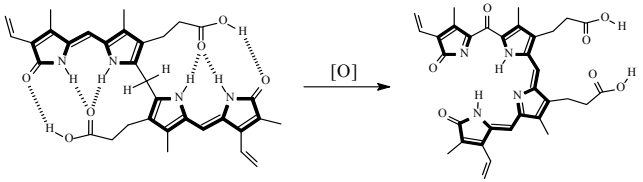
Билирубин – линейный тетрапиррол, желчный пигмент, являющийся одним из основных продуктов распада гема крови у млекопитающих. С момента открытия и долгое время он рассматривался исключительно как балластный продукт метаболизма и токсический агент: повышенное содержание билирубина в крови приводит к необратимым повреждениям мозга. Тем не менее, в середине XX в. высказывались предположения о антиоксидантной функции желчных пигментов, однако механизм ее проявления остается во многом неизвестным. Отсутствие представлений о механизмах антирадикального действия осложняется также и тем, что билирубин имеет низкую растворимость в водных растворах и высокую в липидных средах, в связи с чем для изучения реакций окисления используются модельные системы. Данное исследование продолжает серию работ по рассмотрению реакций жидкофазного окисления билирубина. Для изучения кинетики его окисления были выбраны диметилформамид (ДМФА) и хлороформ. В качестве инициатора, генерирующего свободные радикалы, использована перекись бензоила.

Согласно изменениям в электронных спектрах поглощения, установлено, что в среде полярного электронодонорного растворителя ДМФА билирубин окисляется до биливердина, дальнейшая деструкция которого происходит до бесцветных моно- и дипиррольных соединений.



Билирубин Биливердин

В протонодонорном хлороформе билирубин окисляется до пурпурина:



Билирубин Пурпурин

Установлено, что скорость инициированного окисления билирубина имеет первый порядок по хромофору и окислителю. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости окисления в рамках уравнения Аррениуса описывается линейной зависимостью: для всех исследуемых реакций были рассчитаны активационные параметры. Более подробная информация представлена в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 12-03-31309).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АРЕНОВ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (IV)

Соколова В.В., Садирова Г.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Чанышева И.С., Каирбеков Ж.К.
НИИ Новых химических технологий и материалов при Казахском национальном университете им. аль-Фараби, Казахстан
E-mail: valerie_sok@pisem.net

Ароматические кислородсодержащие соединения используются в промышленности как промежуточные продукты при получении ряда ценных соединений – от фармацевтических препаратов и душистых веществ до красителей и добавок для полимеров. Подбор каталитических систем для получения кислородсодержащих соединений направлен на снижение активационного барьера и подавление побочных процессов.

Полимер-металлические комплексы (ПМК) являются катализаторами для большого числа жидкофазных реакций окисления, многие из которых протекают по радикально-цепному механизму. Характерной чертой большинства реакций окисления является стадия обратимого изменения валентности координированного иона металла. Состав и строение координационной сферы комплексов, содержащих металл в различных степенях окисления, как правило, заметно отличаются. Это обстоятельство, наряду с образованием в ходе процесса окисления высокоактивных свободных (или координированных) радикалов, может вызвать изменения в строении иммобилизованных комплексов металла и их каталитических свойств.

Для выяснения основных закономерностей и особенностей изменения состава и структуры ПМК в ходе каталитических процессов оксигенирования, а также с целью установления механизма реакции окисления аренов в неводных и смешанных растворах, была выбрана платина, иммобилизованная на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина (П4ВП).

При изучении кинетики жидкофазного окисления аренов кислородом в монометрической установке в качестве модельного вещества был взят толуол в системе $[PtCl_6]^{2-}$–H_2O–П4ВП–CH_3CN в температурном интервале 333 – 348 К при атмосферном давлении. На основании ИКС, ГЖХ и химического анализов катализата установили, что основным продуктом реакции оксигенирования толуола является бензальдегид. Селективность окисления толуола кислородом при 348 К по C_6H_5CHO составляет 70 %, а конверсия толуола - 5,2 об% за 1 час.

Для выяснения механизма реакции оксигенирования толуола подробно исследовано влияние всех компонентов составляющих каталитическую систему O_2–RH–$[PtCl_6]^{2-}$–H_2O–П4ВП–CH_3CN и температура. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса оксигенирования толуола.

Проведенные исследования кинетики окисления толуола кислородом на закрепленных на полимерную матрицу П4ВП комплексов $[PtCl_6]^{2-}$ позволили предположить, что в зависимости от условий проведения реакции схема механизма оксигенирования толуола включает образование и редокс-превращение активированного промежуточного биядерного комплекса платины (IV), с последовательным вхождением исходных реагентов - кислорода и толуола (RH) в координационную сферу $[П_2Pt_2Cl_6]^{2-}$ и их последующего присоединения с образованием кислородсодержащих продуктов, таких как гидропероксиды, спирты, альдегиды и др.

Таким образом, включение поли-4-винилпиридина в состав комплексных соединений дает возможность осуществить процесс оксигенирования толуола в вводно-органическом растворе при температуре 348 К, атмосферном давлении и повысить степень превращения углеводородов.

СИНТЕЗ ИЗОБУТИЛ- И АРИЛОКСИИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АКТИВАЦИИ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Файнгольд Е.Е.[1], Бабкина О.Н.[1], Жарков И.В.[1], Саратовских С.Л.[1], Панин А.Н.[1], Бравая Н.М.[1], Фушман Э.А.[2]
[1] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
E-mail: fevgeny@mail.ru

Разработка новых эффективных и дешевых активаторов для металлоорганических катализаторов в ионно-координационной полимеризации олефинов является актуальным направлением элементорганической и высокомолекулярной химии. Синтез изобутилалюмоксанов разного строения и модифицированных алюмоксанов – это целенаправленный поиск новых эффективных активаторов, способных заменить метилалюмоксан, широко применяемый в настоящее время для активации металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторов. Получение новых эффективных активаторов может позволить существенно снизить стоимость каталитических систем, цена которых зачастую определяется необходимостью использовать большие мольные избытки МАО, а также придать новые свойства катализаторам.

В работе представлен синтез изобутилалюмоксанов гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА) водой в разных агрегатных состояниях (лед, жидкость, пар) и в составе кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Показано, что наиболее контролируемым способом синтеза изобутилалюмоксанов является гидролиз ТИБА кристаллогидратом $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. При варьируемых мольных соотношениях Al/H_2O контролируемым гидролизом ТИБА получены: тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО), ассоциированный с ТИБА, (Al/H_2O = 4), димеризованный ТИБАО (Al/H_2O = 2), олигомерный (Al/H_2O = 1.5) и полимерный (Al/H_2O= 1) изобутилалюмоксаны. Обнаружено, что при синтезе с использованием эмульсии воды в толуоле, паров воды и льда образуются смеси изобутилалюмоксанов. Активирующими формами алюмоксанов по отношению к диметильным цирконоценовым катализаторам *rac*-$Me_2Si(2\text{-}Me,4\text{-}PhInd)_2ZrMe_2$ (**1**) и *rac*-$Et(2\text{-}MeInd)_2ZrMe_2$ (**2**) в полимеризации пропилена являются ТИБАО, ассоциированный с ТИБА, и олигомерный изобутилалюмоксан. Показано, что активность каталитических систем с олигомерными изобутилалюмоксанами на порядок выше, чем с МАО.

Представлен синтез арилоксиизобутилалюмоксанов, содержащих фенольные группы со стерически объемными заместителями. Показано, что каталитические системы **2**/ арилоксиизобутилалюмоксаны проявляют высокие активности в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-31111-мол_а, 12-03-00974-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ) ЦИРКОНИЙ(ТЕТРАПЕРФТОРФЕНИЛ)БОРАТА

Федоров Д.П.[1,2], Чуркина В.Я. [1], Кнерельман Е.И.[1], Махаев В.Д.[1], Злобинский Ю.И.[1], Седов И.В.[1,2]

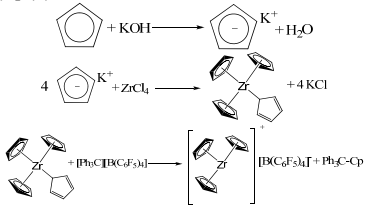
[1] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[2] *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: isedov@icp.ac.ru, feodor1993@mail.ru

Одними из наиболее активных каталитических систем для получения различных марок полиэтилена являются металлоценовые системы, представляющие собой комбинацию металлоценового производного переходного металла IV группы (Ti, Zr, Hf) и алюминийорганического соединения. Эти катализаторы позволяют получать широкий ассортимент марок ПЭ с возможностью гибкого регулирования их свойств. Основной проблемой их использования является необходимость большого избытка труднодоступного активатора – полиметилалюмоксана. Альтернативными в качестве активаторов являются фторарильные соединения бора.

Нами разработана методика трехстадийного синтеза и впервые получено новое соединение $[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$ (**1**). Схема синтеза включает стадии получения CpK и Cp_4Zr:



Соединение (**1**) охарактеризовано методами ИК-, ЯМР-, и УФ-видимой-спектроскопии. На основании полученных данных сделан вывод о составе и строении соединения (**1**). ^{1}H ЯМР-спектр соединения (**1**) представляет собой синглет с δ = 5,87 м.д., что свидетельствует об эквивалентности трех циклопентадиенильных колец в шкале времени ЯМР. В ИК-спектре продукта (**1**) отсутствуют частоты колебаний σ-связанных циклопентадиенильных колец (ν = 745 см$^{-1}$) [1], которые характерны для Cp_4Zr.

Соединение (**1**) проявляет активность в полимеризации этилена в отсутствие алкилалюмоксанов (при активации триизобутилалюминием). В мягких условиях при 60°C и давлении 6 атм. получен линейный полиэтилен, по данным ИК-спектроскопии аналогичный продукту, получаемому в присутствии классических металлоценовых катализаторов. При этом производительность системы ($[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$=4.68 × 10^{-4} моль/л, мольное отношение Al/Zr = 107) составила 644,2 г / (г Zr × ч). В подобных условиях при активации полиметилалюмоксаном система на основе Cp_4Zr проявляет большую активность. Подобное резкое снижение активности комплекса (**1**) может быть связано с его быстрой дезактивацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (договор № 14.122.13.5228-МК).

1. *Локшин Б. В., Брайнина Э. М.* // Журн. структ. химии, 1971, Т. 12, №6, С. 1001.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ТЕТРАРУТЕНИЕВОГО КОМПЛЕКСА С ПОЛИОСОВОЛЬФРАМАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Шматко Н.Ю., Джабиева З.М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Изучено фотокаталитическое окисление воды в координационной сфере тетраядерного оксосульфатного комплекса рутения (IV) $Li_{10}[\{Ru_4(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4\}\cdot(\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})]\cdot 10H_2O$ ($Li_{10}Ru_4$). Одноэлектронными окислителями (дырками) служили ионы bpy_3Ru^{3+}, которые образовывались при тушении фотовозбуждённого комплекса bpy_3Ru^{2+} персульфат-ионами $S_2O_8^{2-}$ при облучении видимым светом реакционной смеси ($K_2S_2O_8$ + bpy_3Ru^{2+} + $Li_{10}Ru_4$). Окислитель $K_2S_2O_8$ расходуется по реакции первого порядка, что объясняется его реакцией с bpy_3Ru^{2+*}, стационарная концентрация которой поддерживается непрерывным облучением раствора видимым светом:

$$d[S_2O_8^{2-}]/dt = k\,[bpy_3Ru^{2+*}]_{стац}\cdot[\,S_2O_8^{2-}].$$

Поскольку стационарная концентрация возбуждённого сенсибилизатора $[bpy_3Ru^{2+*}]_{стац}$ практически не меняется в процессе облучения реакционной смеси, её можно включить в константу скорости реакции k', и тогда вышеприведенное уравнение будет представлять собой уравнение мономолекулярной реакции, что и подтверждают эксперименты.

Образование кислорода описывается кинетическим законом реакции второго порядка. Это указывает на то, что стехиометрический коэффициент O_2 в элементарном внутрикластерном химическом акте равен 2. В изученной системе выход фотогенерированного кислорода составил 75% от взятого окислителя. Остальная часть персульфата ушла на окисление фотосенсибилизатора. Измеренный нами квантовый выход фотогенерированного кислорода оказался равным 0.25, что заметно выше квантового выхода кислорода при фотокаталитическом окислении воды с использованием другого катализатора $K_2Rb_8Ru_4$ ($\varphi = 0.09$).

Таким образом, формирование кислорода при фотокаталитическом окислении воды согласуется с механизмом реакции в темновых условиях, когда окисление воды ионами церия(IV) осуществлялось восьмиэлектронно с образованием промежуточного продукта O_4 (оксозон), быстро распадающегося на две молекулы кислорода:

$$8\ bpy_3Ru^{3+} + 4\ H_2O = 8\ bpy_3Ru^{2+} + O_4 + 8\ H^+, \quad O_4 \rightarrow 2\ O_2.$$

Работа поддержана грантом ОХНМ РАН.

АНТИРАДИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИЛИРУБИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С АЛЬБУМИНОМ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Ухов П.В.[1], Соломонов А.В.[1], Румянцев Е.В.[1], Антина Е.В.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: Deus-Lex@yandex.ru

Многие биохимические реакции в организме человека сопровождаются появлением свободных радикалов. Их накопление стимулирует образование еще большего их количества, что приводит разрушению жизненно необходимых соединений – белков, нуклеиновых кислот и др. При отсутствии патологий радикальные частицы нейтрализуются антиоксидантными системами клеток организма.

Относительно недавно было установлено, что некоторые соединения, будучи токсичными в высоких концентрациях, в малых количествах способны проявлять антирадикальные свойства. Одним из таких соединений является билирубин (BR), желчный пигмент, нециклический тетрапиррол, являющийся одним из продуктов распада гема крови. Его антиоксидантная функция показана при различного рода патологиях. Но тем не менее, до настоящего времени остаётся неразрешённым вопрос о механизмах проявления его антирадикальной защиты в различных средах. Поэтому целью данной работы стало исследование формальной кинетики окисления BR и его макромолекулярного комплекса с бычьим сывороточным альбумином (BRBSA) с применением органического инициатора радикальных реакций 2,2'-*азобис*-2-амидинопропана (AAPH).

В процессе окисления билирубина под действием AAPH наблюдаются изменения в спектрах, аналогичные таковым для случаев окисления пигмента гидроксильными и пероксильными радикалами. Отсутствие каких-либо дополнительных полос поглощения в ИК-области свидетельствует о превращении пигмента в моно- и дипиррольные бесцветные соединения.

Скорость инициированного и автоокисления BR имеет первый порядок по окислителю и хромофору. Определены константы скоростей реакций окисления. Влияние температуры на кинетику процесса адекватно описывается линейной зависимостью в координатах уравнения Аррениуса.

В случае окисления билирубина в комплексе с белком – BRBSA наблюдается образование биливердина. Таким образом, образующийся биливердин связывается с белком и оказывается менее подвержен действию активных частиц, в отличие от окисления свободного BR, и процесс его образования кинетически контролируется. Ввиду появления в спектрах четко фиксируемой полосы этого соединения, в данном случае в механизм окислительных превращений необходимо включить стадии образования и распада билатриена.

Замена BR на BRBSA характеризуется эффектом «белковой защиты», т. е. понижением констант скоростей окисления пигмента в связанном состоянии с одновременным понижением энергии активации процесса окисления. Таким образом, кинетическое проявление данного эффекта заключается в стабилизации переходного состояния белком и большой роли энтропийного вклада, однако процесс лимитирован диссоциацией комплекса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 12-03-31309).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (I) И МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗИДОВ К АЛКИНАМ

Карпов С.В.[1], Якуньков А.Г.[2], Малков Г.В.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к алкинам (1,3-ДЦП) приводит к получению важного класса гетероциклических соединений – 1,2,3-триазолов, которые нашли широкое применение в качестве красителей, фотостабилизаторов, оптических отбеливателей, биологически активных веществ. Данная реакция является высокоселективной, поскольку немногие функциональные группы вступают в реакцию с азидами или алкинами. Тем не менее, реакции 1,3-ДЦП как правило требуют использования высоких температур (> 80 °C) и приводят к образованию смесей 1,4- и 1,5-региоизомеров. В 2002 году Sharpless и Meldal независимо друг от друга сообщили, что медьсодержащие каталитические системы значительно ускоряют исследуемую реакцию, причем в результате образуются только 1,4-региоизомеры. Медь-катализируемая реакция 1,3-ДЦП (ярчайший представитель реакций «click-chemistry») в настоящее время широко используется для целенаправленного синтеза различных материалов. Стоит отметить, что общепринятым считается факт, что каталитической активностью обладают только соединения меди (I). Недостатком этих катализаторов является низкая устойчивость на воздухе, что делает актуальным поиск новых стабильных каталитических систем.

В рамках данной работы на предмет каталитической активности в реакции 2-пропин-1-ола (ПрС) с 2-азидоэтан-1-олом (ДАПОЛ) были исследованы $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, CuO, Cu_2O, $CuCl$ и $CuSO_4$ в присутствии аскорбиновой кислоты (аск. к.). Реакции проводили в плоскодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой (300 об/мин), в присутствии растворителя при температуре 25 °C. В качестве растворителя использовали смеси диметилсульфоксида и воды. Кинетические закономерности реакции 1,3-ДЦП изучали при концентрации исходных реагентов 0.5 моль/л, исследуемых солей переходных металлов 0.025 г-экв/л, а так же в отсутствие последних.

По результатам проведенных экспериментов, направленных на изучение кинетики реакции 1,3-ДЦП ДАПОЛ с ПрС, было впервые установлено, что скорость процесса в присутствии исследуемых соединений Cu (II) выше, чем в случае протекания некаталитической реакции, причем каталитическая активность возрастает в ряду:

$$CuO < CuCl_2 < Cu(NO_3)_2 < CuSO_4.$$

Более того, скорость реакции ДАПОЛ с ПрС в присутствии $CuSO_4$ значительно превышает значения скоростей данной реакции в присутствии таких «классических» каталитических систем, как CuCl и ($CuSO_4$+аск.к.). Вероятнее всего, полученный экспериментальный факт обусловлен протеканием побочных реакции, способствующих восстановлению Cu^{+2} до Cu^{+1} - например, по механизму реакции Эглинтона, с образованием диацетиленовых производных и ацетиленидов меди (I), которые и принимают непосредственное участие в процессе катализа реакции 1,3-ДЦП. Установление действительных причин наблюдаемых эффектов требует проведения дополнительных исследований.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ СВС-ЭЛЕКТРОДА МАРКИ СТИМ-2/30К

Аверичев О.А., Столин А.М., Бажин П.М., Саранцев В.В.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: chegoleg@mail.ru

Ранее в проведенных работах были отработаны и оптимизированы технологические режимы по получению методом СВС-экструзии электродов марки СТИМ-2/30К, а также изучен процесс электроискрового легирования этими электродами: кинетика массопереноса материала электрода на подложку, влияние энергетических параметров разряда на шероховатость и толщину нанесенного покрытия.

Целью данной данной работы являлось изучение строения легированного слоя СВС-электродами марки СТИМ-2/30К. При исследовании микроструктуры было выявлено, что упрочненный слой имеет сложное строение и состоит, по меньшей мере, из двух зон. На поверхности подложки возникает «белый» слой, который не поддается травлению реактивами, применяемыми для материала основы. Под «белым» слоем расположена переходная зона – подслой, представляющая собой область термического воздействия импульсных разрядов и диффузионного взаимопроникновения элементов анода в катод. Толщина легированного слоя составляла 10…50 мкм. Наличие переходного слоя, в котором видны включения материала покрытия в структуру основного материала, свидетельствует о том, что процесс ЭИЛ сопровождается диффузионным взаимодействием материалов катода и анода в пограничном слое. Было установлено, что размер зерен уменьшается от поверхности покрытия к подложке. Из-за различных скоростей теплоотвода зерно на границе с подложкой имеет наименьший размер, который достигает до 100 нм, а при приближении к поверхности покрытия зерно увеличивается до 5-10 мкм.

Лабораторные испытания на испытательной машине трения Einhell SB 701 показали увеличение износостойкости в 3-4 раза по сравнению с необработанной поверхностью и в 1,5-2 раза по сравнению с покрытием, полученным карбидовольфрамовым электродом ВН-8. Износ покрытия определялся весовым методом через 5 мин работы установки при частоте вращения 1000 об/мин.

ВЛИЯНИЕ ТРЕХСПИНОВЫХ ГРУПП НА ФОРМУ ЛИНИИ ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Кулагина Т.П.[1], Карнаух Г.Е.[1], Андрианов С.А.[1,2]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский Авиационный Институт, Москва, Россия*
E-mail: Sergik_and@mail.ru

В работе получено кинетическое уравнение ЯМР спектров для твердых тел, содержащих выделенные трехспиновые группы с различными константами диполь-дипольных взаимодействий (ДДВ). Из уравнения для матрицы плотности с получено аналитическое выражение $G_3(t)$ сигнала спада свободной индукции (ССИ) для системы трех дипольно-связанных спинов 1/2:

$$G_3(t) = \frac{1}{8}\left(1+3\cos^2\theta\right) + \frac{1}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{1}{4}\left(3\sigma_1 + \sqrt{9\sigma_1^{\,2} - 24\sigma_2}\right)t +$$
$$+\frac{1}{2}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{1}{4}\left(3\sigma_1 - \sqrt{9\sigma_1^{\,2} - 24\sigma_2}\right)t + \frac{3}{8}\sin^2\theta\cos\left(\frac{1}{2}\sqrt{9\sigma_1^{\,2} - 24\sigma_2}\right)t$$

где, $\cos\theta = \dfrac{\sigma_1}{\sqrt{9\sigma_1^{\,2} - 24\sigma_2^{\,2}}}$, $\sigma_1 = b_{12} + b_{23} + b_{13}$, $\sigma_2 = b_{12}b_{23} + b_{23}b_{13} + b_{13}b_{12}$,

$b_{ij} = \dfrac{\gamma^2\hbar^2\left(3\cos^2\theta_{ij} - 1\right)}{2r_{ij}^3}$, $(i, j = 1,2,3)$ - константы ДДВ спинов

Учет остальных спинов системы проведен с помощью общего кинетического уравнения для парциальных плотностей магнитных диполей [1], которое позволило описать практически все наблюдаемые в твердом теле сигналы формы линии и спада свободной индукции. В настоящее время единая теория спектров [1] применяется для исследования надмолекулярной структуры гетерогенных полимерных систем (фторполимеры, хитозан, целлюлоза) в широком температурном интервале [2].

Выражение ССИ для всей спиновой системы имеет вид:

$G(t) = G_3(t)G_r(t)$

где $G_r(t)$ - сигнал ССИ, который связан с релаксационными и диффузионными процессами спиновой системы и вычисляется из общего кинетического уравнения [1].

Численное решение кинетических уравнений (2) показало влияние $G_3(t)$ на сигнал ССИ, что позволяет оценивать константы диполь-дипольных взаимодействий b_{ij}, $(i, j = 1,2,3)$, проводить сравнение с экспериментами и извлекать информацию о положении трехспиновых групп, (в частности метильных) в исследуемом веществе.

1. *Провоторов Б.Н., Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е.* // ЖЭТФ, 1998, Т. 111, Вып. 3, С. 967-980.
2. *Кулагина, П.С. Маникин, Г.Е. Карнаух, Л.П. Смирнов* // ДАН. 2010. Т. 431. № 5. С.639-643.

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВАНАДИЯ ДЛЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ ГЕНЕРАТОРАХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Царев М.В., Забавин Е.В., Мокрушин В.В., Царева И.А., Баикин Р.М., Половинкин П.Е.
Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия
E-mail: tsarev@dep19.vniief.ru

Одним из направлений практического применения металлического ванадия является его использование в термодесорбционных генераторах для получения газообразных изотопов водорода [1, 2]. При этом активность по отношению к водороду и сорбционная емкость ванадия в сильной степени зависят от чистоты и состояния его поверхности [1, 2]. Целью настоящей работы являлось проведение химической обработки порошка электролитического ванадия с целью удаления с его поверхности оксидных пленок, препятствующих переводу металла в активное состояние по отношению к изотопам водорода. Необходимость химической обработки была обусловлена тем, что ранее проведенный активационный вакуумный отжиг данного материала в различных режимах не позволял добиться необходимой чистоты поверхности из-за ее сильного загрязнения.

На основе анализа литературных данных [3] была предложена схема очистки порошка ванадия от поверхностных оксидных пленок путем травления раствором азотной кислоты определенной концентрации с последующей вакуумной сушкой. В ходе экспериментальной проверки предложенной схемы установлены оптимальные условия проведения процесса очистки, а также выявлены некоторые особенности протекания его отдельных стадий. Контроль состояния поверхности частиц металла до и после обработки проводился методами электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Полученные электронно-микроскопические изображения позволили установить, что оксидное покрытие состоит из нитевидных образований, связанных с плотно прилегающей к поверхности металла оксидной «подложкой». Поверхность очищенного ванадия имеет выраженную дендритную структуру, характерную для порошка электролитического происхождения. Степень окисленности частиц оценивали по соотношению интенсивностей пиков ванадия и кислорода, полученных методом РСМА по отдельным фрагментам исследуемых образцов до и после обработки.

Сопоставление данных о структуре поверхности и содержании кислорода после различных экспериментов позволило подобрать оптимальные условия травления для полного удаления поверхностного оксида без заметного растворения самого металла. После проведения последующей технологической обработки исходного материала активность и сорбционная ёмкость ванадия по отношению к изотопам водорода удовлетворяли требованиям, предъявляемым к его использованию в термодесорбционных генераторах.

1. *Соцков В.И., Ярошенко В.В., Веденеев А.И. и др.* Исследование возможности создания источника изотопов водорода высокого давления на основе гидрида ванадия // Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ №72-99. Саров: ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1999.
2. *Соцков В.И., Ярошенко В.В., Голубев В.А. и др.* Изучение сорбции и десорбции изотопов водорода ванадием // Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ №65-98. Саров: ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1998.
3. *Царев М.В., Забавин Е.В., Мокрушин В.В. и др.* // Сборник тезисов докладов 8-ой международной школы молодых ученых «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-12 Junior», 17-21 сентября 2012, г.Н.Новгород. Саров: ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012, с.127-128.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОШКА ФЕРРИТА $NiMn_xFe_{2-x}O_4$ ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

Бусурин С.М., Дмитриев Т.П., Ковалев И.Д., Сычев А.Е.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: busurin@ism.ac.ru

Метод замещения одного компонента другим в химическом составе технологического материала широко распространен в практике модификации и улучшения свойств конечного продукта. Замещение наравне с допированием малыми количествами определенного элемента имеет эффективное применение в методике синтеза сложных оксидных материалов различного назначения методом Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В данной работе объектом исследования является простой феррит $NiFe_2O_4$. Синтез данного материала проводился путем смешения оксидных компонентов с горючим материалом - порошком металлического железа. Для получения марганец-замещенного феррита $NiMn_xFe_{2-x}O_4$ в исходную смесь оксидов вводился компонент MnO с соответствующим пересчетом мольной доли Fe_2O_3. Таким образом, был получен ряд составов со значениями x от 0 до 1.0 с шагом 0.2. При этом фазовый состав отличался сильной неоднородностью и отличался многокомпонентностью. С увеличением x неоднородность возрастала, т.е. доля фаз отличных от основной увеличивалась. При этом существенное содержание было отмечено для Fe2O3, Ni, FeO. С целью выравнивания состава и получения однофазного продукта для всех полученных систем был проведен гомогенизирующий отжиг при 1070 K в течение 1 часа. В результате отжига формировались однофазные продукты с ферритовой структурой. Методами рентгенофазового анализа установлено, что параметр решетки *a* возрастает с увеличением содержания марганца в полученном феррите никеля. Плавное возрастание от 0.854 нм на 0.02 нм происходит на интервале x 0.2-0.4, при дальнейшем росте x имеет место резкий линейный подъем *a*. Данный эффект вероятно связан с замещением Mn ионов железа Fe3+ в структуре феррита, а при больших значениях x, ионов Fe2+. Помимо структурных изменений в феррите никеля, замещение ионами марганца вызывает морфологические изменения порошка продукта. Отмечено, что при увеличении содержания марганца частицы феррита теряют характерную округлую чешуйчатую форму и приобретают вид крупных блоков с неправильной огранкой. При этом средний размер возрастает от 7-10 мкм при x = 0 до 30 мкм при x=1.0, притом, что дробление в планетарной мельнице в течение 1 часа и последующий просев дает довольно узкое распределение в пределах 12 мкм. Следует заметить, что изученные параметры и характеристики синтезированных материалов имеют преимущественное значение для феррита никеля, как материала, имеющего перспективы использования в сенсорах взрывоопасных концентраций метана. Поскольку одним из основных механизмов газовой чувствительности в таких оксидных полупроводящих материалах является адсорбция детектируемого газа на поверхности слоя сенсорного материала. Размер удельной поверхности (определяет адсорбцию) в существенной мере зависит не только и от химического состава матерала - адсорбента, а, сколько от размера и формы части его составляющих. В связи с этим изучение удельной поверхности и адсорбции газа метана на поверхности, а также измерение электрической проводимости полученных ферритов будет являться следующим этапом работы с оксидным материалом $NiMn_xFe_{2-x}O_4$.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ МК-3195.2012.8.

ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ В СПЛАВАХ ТИТАН-ХРОМ

Горнакова А.С., Страумал А.Б., Кучеев Ю.О., Страумал Б.Б.
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: alenahas@issp.ac.ru

Титановые сплавы широко используются в современном авиастроении, машиностроении и в медицинских целях. Их поведение при термомеханической обработке и последующее изменение свойств во время эксплуатации (коррозия, охрупчивание) зависят от морфологии и взаимного расположения фаз α-Ti и β-Ti. Поэтому для достижения оптимальной эффективности материалов на основе титана необходимо знать соответствующие фазовые диаграммы и особенности фазовых превращений. Это относится как к объемным диаграммам и превращениям, так и к зернограничным превращениям.

Целью данной работы было исследовать микроструктуру поликристаллических сплавов титан-хром, в температурном интервале от 670 до 880°C. Для исследования микроструктуры методом индукционного плавления в вакууме были приготовлены двухкомпонентные сплавы титана с 2, 4, 6 масс. % хрома. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 5 мм. Затем поликристаллические образцы запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы (остаточное давление $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па) и отжигались в двухфазной области α-Ti + β-Ti объемной фазовой диаграммы Ti–Cr (Рис. 1). После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. На Рис. 2 представлена оптическая фотография микроструктура сплава Ti-4 масс.% Cr отожженного при температуре 750°C, где α-(Ti-Cr) – темная фаза, вдоль границ зерен, β-(Ti-Cr) – светлая фаза. Была обнаружена зависимость между температурой отжига и энергией границы зерна, твердая α-(Ti-Cr) фаза формирует цепочку линзоподобных включений или однородные гомогенные прослойки на границах зерен β-(Ti-Cr).

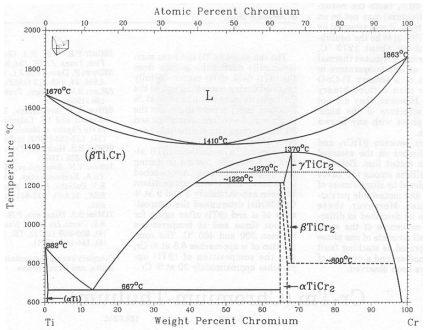


Рис. 1. Объемная фазовая диаграмма Ti–Cr.

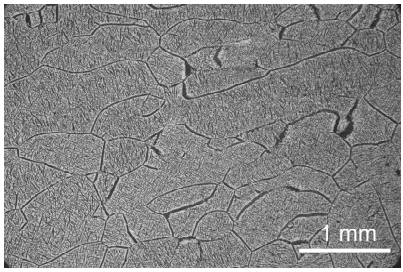


Рис. 2. Микроструктура сплава Ti-4 масс.% Cr отожженного при температуре 750°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00894).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МОЛИБДАТОВ $Me\mathit{R}Ti_{0.5}(MoO_4)_3$ (*Me* = Cs, Rb; *R* = Al, Fe, Cr, Ga, Sc, In)

Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия
E-mail: sdorzh@binm.bscnet.ru

Развитие современной техники в первую очередь определяется темпами создания новых функциональных материалов. Поиск таких материалов с ценными физико-химическими свойствами является одной из актуальных задач материаловедения.

В настоящей работе проведен синтез и структурные исследования соединений: $Me\mathit{R}Ti_{0.5}(MoO_4)_3$, где *Me* = Cs, Rb; *R* = Al, Fe, Cr, Ga, Sc, In определены их кристаллографические, термические и электрические характеристики.

Синтез поликристаллических образцов тройных молибдатов проводился с использованием метода твердофазных реакций путем многостадийного отжига. Температура синтеза составила 580-600 °С. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор).

Впервые получены 9 новых тройных молибдатов состава $Me\mathit{R}Ti_{0.5}(MoO_4)_3$ (*Me* = Cs, Rb; *R* = Al, Fe, Cr, Ga, Sc, In), образующие изоструктурный ряд соединений. Методом Ритвельда с помощью программы Bruker AXS TOPAS-4 по монокристальным данным изоструктурного соединения $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ [1], вычислены и уточнены кристаллографические характеристики (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, основные межатомные расстояния и валентные углы) синтезированных тройных молибдатов. Установлено, что соединения кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}$, Z = 6. С помощью программы Diamond визуализированы их кристаллические структуры, представляющие собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из MoO_4 – тетраэдров и $(R,Ti)O_6$ – октаэдров соединяющихся через общие кислородные вершины, и MeO_{12}– полиэдров. В образующихся больших полостях каркаса структуры размещаются катионы Me. Отсюда следует, что при заселенности каналов в каркасных структурах такого типа соответствующими катионами с подходящими ионными радиусами могут реализовываться условия для ионного транспорта.

Электрические данные получены с помощью моста TESLA BM 431 E на частоте 1 МГц в интервале температур 25-700 °С с использованием платиновых электродов. Определены температурные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости, характеризующиеся наличием скачков при температуре выше 450 °С. В частности, для соединения $RbCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$ проводимость увеличивается на три порядка и при 507 °С проводимость равна $0.57*10^{-2}$ См/см, что соответствует значениям проводимости суперионных проводников. Результаты исследований $CsCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$ показывают, что зависимость ε(T) испытывает скачок диэлектрической проницаемости при 530 °С, проводимость σ увеличивается на 2 порядка от 10^{-4} до 10^{-2}. Такой скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов. Методом ДСК на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter) определены фазовые переходы и температуры плавления синтезированных соединений.

Работа поддержана грантами РФФИ (11-03-00867а, 11-08-00681а), грантом Президента РФ МК-6247.2013.2 и интеграционным грантом СО РАН № 28.

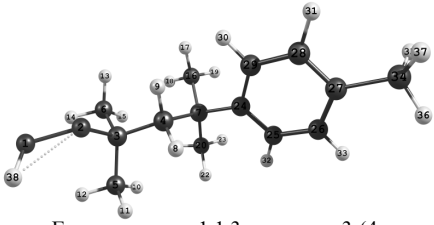
1. *Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., Бамбуров В.Г., Глинская Л.А., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н.* // Доклады академии наук. 2010. Т. 431. №1. С.58-62.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И MP2/GIAO ^{1}H ЯМР ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ГИДРОПЕРОКСИДА 1,1,3-ТРИМЕТИЛ 3-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)БУТИЛА

Берестнева Ю.В., Дороднев С.В., Зайцев С.А., Ракша Е.В.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
E-mail: elenaraksha@donnu.edu.ua

Совместный анализ экспериментальных и расчетных химических сдвигов является перспективным подходом для ЯМР исследований молекулярных систем. В работе представлены результаты комплексного исследования гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)-бутила (4-CH_3-Ph-$C(CH_3)_2$-CH_2-$(CH_3)_2$C-O-OH) методом экспериментальной и компьютерной ^{1}H ЯМР спектроскопии. Выполнено сопоставление рассчитанных и экспериментальных величин химических сдвигов ядер ^{1}H в молекуле гидропероксида.

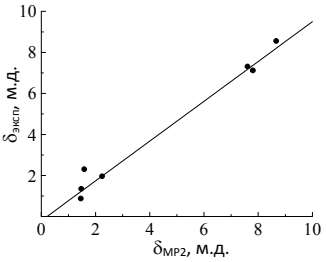
Экспериментальный ^{1}H ЯМР спектр гидропероксида получен на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц) при 298 К (растворитель – ацетонитрил-d_3, внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС)). В ^{1}H ЯМР спектре 4-CH_3-Ph-$C(CH_3)_2$-CH_2-$(CH_3)_2$C-O-OH протонам метильных групп соответствуют сигналы 0.86, 1.34 и 2.29 м.д., метиленовым протонам – сигналы 2.03 м.д., протонам фенильного кольца – сигналы при 7.10 и 7.30 м.д. Протону гидропероксидной группы соответствует величина химического сдвига 8.53 м.д. Изменение концентрации гидропероксида в пределах 0.01 – 0.05 моль·дм$^{-3}$ не приводит к изменению положения сигналов в спектре.



Гидропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила

Расчет химических сдвигов ядер ^{1}H гидропероксида 4-CH_3-Ph-$C(CH_3)_2$-CH_2-$(CH_3)_2$C-O-OH выполнен методом GIAO в приближении изолированной частицы и с учетом растворителя в рамках модели поляризационного континиума (PCM), которая позволяет учитывать неспецифическую сольватацию. В расчетах использовали равновесную геометрию гидропероксида, полученную методом MP2 с базисным набором 6-31G(d,p) с учетом растворителя – ацетонитрила.

На основе полученных в результате расчета констант магнитного экранирования (χ, м.д.) оценивали величины химических сдвигов (δ, м.д.) ядер ^{1}H в молекуле гидропероксида. В качестве стандарта использовали ТМС, для которого выполнены полная оптимизация молекулярной геометрии и расчет χ с использованием одинакового уровня теории и базисного набора. Величины химических сдвигов ядер ^{1}H находили как разницу констант магнитного экранирования соответствующих ядер ТМС и гидропероксида.



В приближении изолированной частицы рассчитанная величина δ = 6.68 м.д. для протона гидропероксидной группы (-C-O-OH) сильно отличается от экспериментального значения 8.53 м.д. Однако учет в расчете неспецифической сольватации приводит к лучшему результату – δ = 8.68 м.д. Наблюдается линейная корреляция между экспериментальными и рассчитанными с учетом влияния растворителя значениями δ для ядер ^{1}H гидропероксида в ацетонитриле.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ НЕФТЕ- И БИОПАРАФИНОВ

Ермолаев Ю.В.[1], Укибаев Д.К.[2], Шелепанов С.С.[3], Благих Е.В.[1]
[1]*Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан*
[2]*Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан*
[3]*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*
E-mail: vicnadyerm@mail.ru

Реологические характеристики парафинистых нефтей Казахстана, такие как высокая температура потери текучести, вязкость, склонность к образованию асфальто-смоло-парафиновых отложений в промысловом оборудовании, создают негативные явления, влияющие на транспорт нефтей по трубопроводам. Дифракционные исследования механизма генезиса кристаллов парафинов в широком интервале их гомологических составов, воздействие ингибиторов, синтезированных на основе высокомолекулярных соединений, подвергнутых радиационным ионизирующим излучениям различной природы и интенсивности, показало перспективность таких работ [1]. Продолжением упомянутой работы является структурные и физико-химические исследования биопарафинов (пчелиных восков) из различных климатических и экологических зон Республики Казахстан (альпийские, степные и участки с повышенным радиационным фоном).

Исследования термических деформаций нефте- и биопарафинов выполнены с использованием терморентгенографии на дифрактометре X'PertPRO с температурной приставкой HTX-16 в атмосфере воздуха с температурным разрешением 1^0C и дифференциального сканирующего калориметра DSK 131 EVO со скоростью нагревания и охлаждения 2 град/мин в температурном интервале 0-80^0C. Электронномикроскопические исследования проведены с использованием просвечивающего микроскопа JEM-1011 и растрового JSM 651LA. Гомологический состав восков исследован высокочувствительной газовой (GC-2010 Plus, Agilent 6850), жидкостной (LC20AD) хроматографией и атомно-адсорбционной спектрометрией (AA-7000F).

Рентгенографические исследования восков из степных и альпийских зон выполнены их анализом в исходном состоянии, а также приготовленных методом переплавки сот и их экструзионной обработки органическими растворителями. Установлен более чем трехкратный рост относительной интенсивности дифракционных максимумов восков после его переплавки, что объясняется аннигиляцией дефектов в исходном нативном воске. Температурные коэффициенты линейного расширения анизотропны у исходных восков и заметно различаются у пустынных и альпийских образцов.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии в исходных восках на несколько градусов выше как температуры плавления, так и твердофазные превращения, связанные с термическими деформациями биопарафинов по сравнению с переплавленными и используемыми в продолжении 2-х лет. Это явление подтверждается терморентгенографией. Установленные различия в термических деформациях нативных восков из альпийских (1600-1800 м над уровнем моря) и степных регионов, может свидетельствовать о возможном воздействии повышенного ультрафиолетового и космического излучений в горах и снижении их интенсивности на участках с нулевым уровнем высоты. Гомологический состав восков из альпийских и степных областей также заметно меняется в направлении увеличения яркости нечетных гомологов на спектрограмах степных зонах по сравнению с альпийскими.

1. *Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Аскарова Ш.А., Ермолаев Ю.В., Шелепанов С.С.* // II Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии 28.02.-02.03.2012, Караганда.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Мокрушин В.В., Царев М.В., Забавин Е.В., Стеньгач А.В., Тарасова А.И., Бережко П.Г.
Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия
E-mail: mcr@dep19.vniief.ru

Скорость термического разложения порошкового гидрида титана в значительной степени связана с наличием на его поверхности экранирующих пленок, затрудняющих десорбцию водорода при повышенных температурах [1]. Такие пленки образуются, в частности, в результате термообработки порошка, заключающейся в его прогреве на воздухе, который приводит к частичному окислению поверхности его частиц. Целью настоящей работы являлось исследование влияния условий окисления гидрида титана кислородом воздуха на свойства данного материала, связанные с кинетикой термического разложения.

Известно, что при окислении порошкового гидрида титана кислородом воздуха образуется поверхностный слой сложного химического состава, представляющий собой смесь оксидов и оксогидридов титана различного состава, проявляющих как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства [2]. Соотношение между продуктами окисления в поверхностном слое гидрида титана зависит от выбранных режимов его термообработки и определяет значение удельного сопротивления окисленного порошка. Это позволяет использовать резистометрический метод [3] для определения степени окисленности гидрида, который дает информацию об объемном содержании непроводящей фазы, находящейся на поверхности частиц гидрида титана, обладающего, в свою очередь, металлическим типом проводимости.

Объектом исследования являлся порошок гидрида титана, изготовленный из титановой губки. Термообработка заключалась в прогреве порошка в атмосфере воздуха при температурах от 440 до 540°C с продолжительностью от одного до трех часов. Результаты измерений показали, что после термообработки сопротивление порошка гидрида во всех случаях возрастает на 4-6 порядков по сравнению с исходным состоянием. Это свидетельствует о заметном окислении поверхности частиц и появлении на ней непроводящей фазы при любом режиме отжига. Установлено, что значительное увеличение содержания непроводящей фазы начинается при температуре прогрева 520°C и выше. При этом, согласно данным рентгеноструктурного анализа, увеличение температуры выше 500°C приводит к началу термического разложения и заметному снижению газосодержания гидрида. Полученные результаты позволяют оптимизировать процесс термообработки для обеспечения достаточной степени окисленности гидрида при минимальной потере водорода.

Зависимость удельного сопротивления окисленных порошков гидрида титана при определенном значении плотности от температуры отжига носит активационный характер. Обработка этих данных в аррениусовских координатах позволила определить значение эффективной энергии активации окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха, которое составило 52±6 ккал/моль [4], что хорошо согласуется с литературными данными.

1. *von Zeppelin F., Hischer M., Stanzick H., Banhart J.* // Composites Science and Technology. 2003. Vol.63, pp.2293.
2. *Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э. и др.* // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 1, с.15-27.
3. *Мокрушин В.В., Бережко П.Г., Ярошенко В.В. и др.* Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов // А.с. № 1598600. БИ №23, 1999.
4. *Царев М.В., Мокрушин В.В., Стеньгач А.В. и др.* // Журнал физической химии, 2010, т.84, №4, с.767-772.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ НА СПИНОВУЮ ДИНАМИКУ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ $Co_2[Nb(CN)_8]\cdot 8H_2O$ И $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2\cdot 8H_2O$

Кирман М.В., Дмитриев А.И., Коплак О.В., Моргунов Р.Б.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kirmanm@yandex.ru

Одним из направлений современной науки является получение материалов, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (освещенности, температуры, давления, влажности). В этом смысле перспективными являются новые типы магнетиков на основе цианидных комплексов металлов, магнитные свойства которых чувствительны к концентрации кристаллизационной воды [1].

Мы исследовали методом электронного спинового резонанса динамические магнитные свойства молекулярных магнетиков $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2\cdot 8H_2O$, $Co_2[Nb(CN)_8]\cdot 8H_2O$ до и после их дегидратации. Цель работы заключалась в том, чтобы установить на какие параметры спиновой динамики влияет кристаллизационная вода в исследуемых образцах.

Дегидратация проводилась путем выдерживания образцов при температуре ~ 300 K и давлении ~ 1 mm Hg в течение 1 h. В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E500 в *X*-диапазоне частоты (9.4 GHz).

В результате работы было обнаружено, что спектры электронного спинового резонанса молекулярного магнетика $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2\cdot 8H_2O$ содержат две линии, резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца. Одна из этих линий соответствует дегидратированной фазе, а другая – фазе, содержащей кристаллизационную воду. Интегральная интенсивность линии, отвечающей дегидратированной фазе, резко увеличивается при температуре ниже 40 – 50 K, что свидетельствует о переходе в магнитоупорядоченное состояние. Об этом же свидетельствует ее обменное сужение и изменение резонансного поля. Линия, отвечающая гидратированной фазе, существует при температурах ниже 20 K. Дегидратация приводит к увеличению температуры Кюри в низкотемпературной фазе с 12 K до 17 K и изменению температурных зависимостей параметров спектра высокотемпературной фазы.

Спектры электронного спинового резонанса образца $Co_2[Nb(CN)_8]\cdot 8H_2O$ при высоких температурах ($T > 50$ K) содержат линии, отвечающие отдельным невзаимодействующим парамагнитным ионам Co^{2+} и Nb^{4+}, резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца в силу изменения локальной симметрии окружения ионов и величины расщепления спиновых уровней кристаллическим полем. При температурах ниже 12 K спектр электронного парамагнитного резонанса перестраивается в спектр ферромагнитного резонанса, в котором вклады отдельных ионов не различимы. Аппроксимация спектра ферромагнитного резонанса уравнением Блоха – Бломбергена позволила по значению ширины линии рассчитать время спин-спиновой релаксации, которое уменьшается при дегидратации от 50 ps до 17 ps при температуре $T = 4$ K.

Таким образом, магнитными свойствами молекулярных магнетиков $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2\cdot 8H_2O$, $Co_2[Nb(CN)_8]\cdot 8H_2O$ можно управлять с помощью их гидратации/дегидратации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ 12-07-31072, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (номер соглашения 8755 от 01.10.2012).

1. *О.В. Коплак, М.В. Кирман, А.И. Дмитриев и др.* // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 911-915.

ИЗУЧЕНИЕ ВСТРАИВАНИЯ АТОМОВ Yb, Eu, Na В МАТРИЦЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Клещина Н.Н., Корчагина К.А., Безруков Д.С., Бучаченко А.А.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: kleshinanadya@yandex.ru

Изучение свойств молекул, изолированных в инертных матрицах, представляет большой интерес как для получения реакционно-способных, слабосвязанных или метастабильных систем, так и для управления фотофизическими свойствами изолированных частиц. При низких температурах влияние матрицы на свойства изолированной системы определяется в первую очередь структурой ближайшего матричного окружения в стабильном сайте связывания. Целью данной работы являлось создание и апробация молекулярно-механической модели, способной и установить энергетическую иерархию сайтов связывания различной симметрии исходя из рассмотрения допированной матрицы как локально искаженного кристалла. Для предварительного исследования выбраны простейшие системы – атомы металлов M = Na, Yb, Eu в S-состояниях, характеризующиеся изотропным взаимодействием с инертными газами.

На данный момент наибольшее распространение получили два способа моделирования встраивания атомов в матрицы инертных газов Rg. Первый основан на кластерном приближении, т.е. рассмотрении кластера $M@Rg_N$ в газовой фазе. В рамках второго сайты захвата определяются молекулярно-механическим моделированием процесса напыления инертного газа на подложку. Помимо очевидных достоинств, обе модели имеют общий недостаток, связанный с невозможностью сравнения энергий систем с различным числом атомов Rg. Для решения данной проблемы нами была предложена модель, основанная на выделении двух подсистемы атомов окружения, внешней и внутренней. Атомы внешней неподвижны и расположены в узлах кристаллической решетки. Атомы, принадлежащие внутренней подсистеме, могут релаксировать при встраивании в матрицу атома металла. В качестве энергетического критерия определения наиболее выгодного сайта связывания берется разность энергии чистого кристалла инертного газа и энергии релаксированной системы, полученной после удаления *n* атомов Rg для образования вакансии и встраивания атома металла в эту вакансию, скорректированная на энергию атомизации в расчете на один атом.

Поиск наиболее стабильных вакансий осуществляли, стартуя с различного числа изначально удаленных атомов инертного газа из исходного кристалла, причем атом металла при этом помещался либо в центре вакансии, либо был слегка сдвинут для того, чтобы избежать появления квазистационарных состояний, устойчивых в силу высокой симметрии заданной конфигурации. Затем проводили последовательное удаление атомов Rg из числа ближайших соседей встроенного атома металла. На каждом шаге проводили оптимизацию геометрии.

Для моделирования рассмотренных систем были построены аппроксимации потенциалов парных взаимодействий с помощью кусочно-гладких функций вида «exp – spline $S_3^1 - C_6$». Потенциалы парных взаимодействий либо брались как из литературы (Rg-Rg и Na-Rg), либо рассчитывались неэмпирически (Eu-Rg и Yb-Rg). Модель предсказывает наличие двух выгодных вакансий для Eu@Ar, Eu@Kr, Yb@Ar, Yb@Kr и Na@Ar и одной устойчивой вакансии для Eu@Xe, Yb@Xe, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Эти результаты позволяют рекомендовать модель для изучения фотофизических свойств матрично изолированных атомов и малых молекул.

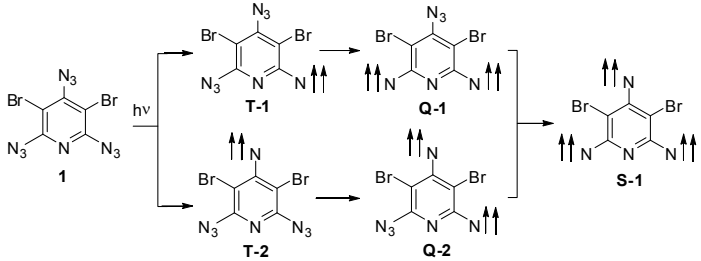
Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютеров «Чебышев» и «Ломоносов» (НИВЦ МГУ) и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00081.

«ЭФФЕКТ ТЯЖЕЛОГО АТОМА» В ВЫСОКОСПИНОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Корчагин Д. В., Мазитов А.А., Акимов А.В., Мисочко Е.Я., Чапышев С.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: korden@icp.ac.ru

Обнаружение факторов, влияющих на магнитную анизотропию высокоспиновой молекулы, является важной задачей в дизайне молекулярных магнитных материалов. До настоящего времени все исследования, направленные на увеличение внутренней магнитной анизотропии высокоспиновых органических молекул, были ограничены лишь созданием молекулярных структур с максимально возможным спином и сильными диполь-дипольными взаимодействиями.

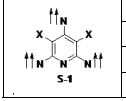
В настоящей работе рассмотрен альтернативный подход к получению магнитных молекулярных систем с большой магнитной анизотропией (параметр *D*) за счет введения атомов тяжелых элементов в состав высокоспиновой молекулы.



Квинтетные динитрены (**Q1**, **Q2**) и септетный тринитрен (**S1**), полученные фотолизом прекурсора 2,4,6-триазидо-3,5-дибромпиридина (**1**) в аргоновой матрице, были изучены методом низкотемпературной спектроскопии ЭПР в комбинации с квантовохимическими расчетами (DFT) электронной структуры и параметров магнитной анизотропии.

Резкое возрастание спин-орбитального вклада в данных системах приводит к увеличению параметров *D* по сравнению с аналогами, не содержащими в своем составе атомы тяжелых элементов.

Таблица 1. Параметры магнитной анизотропии (D и E в $см^{-1}$) септетных тринитренов.

Тринитрен	X	$D_{SS}^{расч}$	$D_{SOC}^{расч}$	$D^{расч}$	$D^{эксп}$	$\lvert E/D\rvert^{расч}$	$\lvert E/D\rvert^{эксп}$
	H	–0.108	–0.007	–0.115	-	0.020	-
	F	–0.104	–0.007	–0.111	-0.102	0.040	0.036
	Cl	–0.102	0.013	–0.109	-0.102	0.032	0.031
	Br	–0.101	0.213	0.249	0.297	0.10	0.060

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-6803.2012.3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ $Mn_2@Rg_n$

Корчагина К.А.[1], Бучаченко А.А.[1,2], Безруков Д.С.[1], Клещина Н.Н.[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: korchagina-ksenia2011@yandex.ru

По данным неэмпирических расчетов при взаимодействии двух атомов Mn в основных состояниях $3d^5 4s^2\ ^6S$ формируется совокупность из пяти близких по энергии Σ-состояний с полным электронным спином $S = 0 – 5$, расщепление которой качественно передается простой моделью Гейзенберга. Количественное сравнение рассчитанных для изолированного димера Mn_2 характеристик с данными спектроскопии комбинационного рассеяния и электронного парамагнитного резонанса в матрицах инертного газа Rg указывает на значительный матричный эффект. Целью данной работы являлась разработка молекулярно-механической модели для оценки влияния окружения на колебательную частоту и параметр спин-спинового взаимодействия.

Взаимодействие Mn_2–Rg моделировалось в приближении парных потенциалов, адекватность которого проверена в неэмпирических расчетах, с использованием специально рассчитанных потенциалов Mn–Rg и описанных ранее в литературе потенциалов Rg-Rg и Mn–Mn для состояний $S = 0$ и 5. Потенциалы аппроксимировались кусочно-гладкими функциями вида «exp – $spline S^1_3$ - C_6». Молекулярно-механическая модель рассматривала сферический фрагмент идеального кристалла инертного газа, причем атомы внешней сферы считались неподвижными для задания кристаллического поля, а координаты атомов внутренней сферы варьировались (рис. 1).

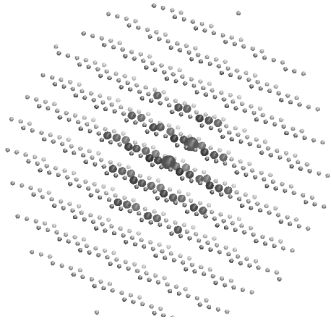


Рис. 1. Модель системы $Mn_2@Rg_n$

В центральной ячейке сферы генерировались вакансии различной симметрии, в которых помещались два атома Mn, и проводилась оптимизация геометрии. На основании анализа симметрии вакансий и энергетики найденных структур определялись наиболее стабильные сайты захвата. Для таких сайтов проводился гармонический частотный анализ с выделением частоты колебаний димера марганца по формам нормальных колебаний, а также в приближении «замороженной» матрицы. Параметр спин-спинового взаимодействия определялся по разности энергии систем, полученных с основным низкоспиновым ($S = 0$) и наивысшим высокоспиновым ($S = 5$) потенциалами димера.

В результате проведенного моделирования в полном согласии с данными экспериментов выявлены два сайта захвата димера марганца в матрице Ar и по одному сайту захвата в матрицах Kr и Xe. Рассчитанные для стабильных сайтов частоты прекрасно согласуются с измеренными. Показано, что «сжатие» димера в матрице приводит к увеличению параметра спин-спинового взаимодействия по отношению к газофазной величине, хотя и не до такой степени, как наблюдается в эксперименте. Предложенная модель позволяет надежно описать влияние инертной матрицы на структуру и свойства димера Mn_2 и может быть рекомендована для изучения других слабосвязанных систем.

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера «Ломоносов» (НИВЦ МГУ) и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ МАГНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСО-МЕТОКСИДОВ

Кузнецов Д.А.[1], Манакин Ю.В.[1], Федянин И.В.[2], Лысенко К.А.[2], Баженова Т.А.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: kuz_da@icp.ac.ru

Направленный синтез гомо- и гетеролептических оксо- и алкоксо-комплексов переходных металлов, моно- и гетерометаллических, вызывает значительный интерес как по причине уникальности их химических свойств, так и из-за возможности их применения в катализе, медицине, материаловедении. Возможность варьирования соотношения металлов в комплексе определяет одно из актуальных приложений гетерометаллических алкоксидов - использование их в качестве соединений предшественников (т.н. single source precursors) для получения тонких оксидных пленок в золь-гель и CVD технологиях [1]. Кроме того, оксо-метоксидные комплексы молибдена с щелочно-земельными металлами представляют собой уникальный класс соединений, способных к активации и функционализации азота в протонных растворителях [2]. Цель настоящей работы состояла в выделении и установлении строения полиядерных метоксидных комплексов молибдена с магнием в качестве гетероатома, образующихся в условиях приготовления каталитических азотфиксирующих систем, а также в нахождении подходов к их эффективному направленному синтезу, используя идеологию и концепции ретросинтетического анализа.

Из реакционной смеси $MoCl_5$ + Mg^{2+} + $NaOCH_3$ нами был выделен, спектрально и структурно охарактеризован ряд новых оксо-метоксидов молибдена и магния различной ядерности и различным соотношением Mg/Mo, варьирующимся в пределах от 0.23 до 1 (примеры на рис.1).

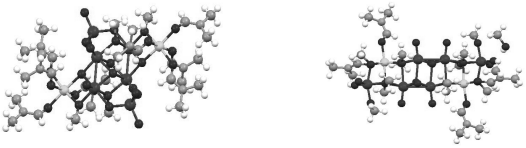


Рис.1. Кристаллическая структура $Mo^{V}_4O_8(OCH_3)_4(Mo^{VI}O_4)_2Mg_2(DMF)_8$ (слева) и $Mo^{V}_4Mo^{VI}_2O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(DMF)_4{\cdot}CH_3OH$.

Данный синтетический подход оказался, однако, недостаточно эффективным из-за довольно низких выходов продуктов и многостадийной процедуры выделения. Устранить эти недостатки удалось, использовав стратегию, основанную на разбиении целевой молекулы на синтоны и введении в реакцию соответствующих синтетических эквивалентов данных фрагментов.

Несмотря на большое структурное многообразие выделенных соединений, неизменной общей чертой их является наличие тетраядерного фрагмента $Mo_4O_8(OCH_3)_2^{2+}$, который возможно сохраняется в структуре гетерометаллического кластера при переходе от высоковалентного предшественника к активному в катализе соединению низковалентного молибдена. Изучение данной реакции является одной из основных задач дальнейших исследований.

1. *Veith M.*, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2002, p. 2405-2412.
2. *Shilov A.E.*, J. Molec. Catal., 1987, v. 41, p. 221-234.
3. *Bazhenova T.A., Shilov A.E.*, Coord. Chem. Rev., 1995, v. 114, p. 69-145.

МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

Манжос Р.А., Кривенко А.Г., Доронин С.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Явление обогащения поверхности одним из компонентов бинарного сплава – поверхностная сегрегация – имеет как научное, так и практическое значение. Особую роль этот процесс играет в таких ключевых технологических областях как катализ, микроэлектроника и электротехника. В представленной работе в качестве модельной системы для изучения этого явления были выбраны сплавы золота с небольшим количеством серебра (3÷10 ат. %). Ранее эта система была детально изучена на границе с вакуумом и было показано, что поверхность сплава обогащается атомами серебра вплоть до монослойного заполнения. Однако аналогичных данных для границы сплав/раствор крайне мало, а имеющиеся сведения зачастую противоречат друг другу.

Для получения наиболее полной информации о поверхностной сегрегации в работе была использована комбинация методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и наведённого лазерным излучением температурного скачка (ТС) потенциала. Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке на торце проволоки из чистых металлов (Au, Ag) либо состоящей из сплава Au/Ag, содержащем 3 ат. % серебра в 0.1 M NaF с pH ~ 5. В ходе экспериментов получены временные зависимости изменения потенциала, вызванного нагревом поверхности электрода лазерными импульсами, от потенциала электрода (E). Ранее было показано, что знак и величина максимальной амплитуды сигнала ($\Delta E_м$) характеризует поверхностный заряд электрода, который при одинаковом потенциале может существенным образом отличаться для различных металлов, что и делает ТС потенциально пригодным для получения *in situ* информации о сегрегационных процессах. Количественные характеристики чувствительности метода ТС к поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава были определены путём измерения сигнала ТС при варьировании количества атомов серебра электрохимически осаждённых на Au электроде. В результате было установлено, что метод ТС позволяет определять поверхностную концентрацию Ag с градацией ~25 %. При электрохимическом снятии с золотого электрода полислойного серебряного покрытия было обнаружено, что потенциалы растворения первого монослоя и последующих слоёв отличаются на ~0.5 В. Предположено, что этот эффект обусловлен более сильной энергией взаимодействия адатомов серебра с поверхностью золотого электрода, по сравнению с энергией связи между атомами серебра в последующих осаждённых слоях.

При изучении сегрегации сплавной электрод выдерживали при E = 0 В в течение 3 часов, после чего проводили измерения ТС. Полученная при этом $\Delta E_м$,E-зависимость близка к кривой, получаемой на чисто серебряном электроде. После этого серебро, вышедшее на поверхность, растворяли в результате смещения потенциала в анодную область. При этом на ЦВА наблюдался отчётливый пик удаления Ag в количестве близком к одному монослою, а последующие измерения ТС давали $\Delta E_м$,E-зависимости характерные для чисто золотого электрода, что указывает на отсутствии серебра на поверхности. Таким образом, совместное использование методов ЦВА и ТС позволяет получать взаимодополняющую информации при исследовании процессов сегрегации двухкомпонентных сплавов.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31822).

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ ГАЛЛУАЗИТ-АНТИГОРИТ-ОБСИДИАН

Мамедова Г. А.
Институт природных ресурсов НО НАН Азербайджана, Нахчыван, Азербайджан
E-mail: chinashka89@yahoo.com

Твердофазные реакции между природными компонентами галлуазит - антигорит - обсидиан проводились в температурном интервале 20-1000^{0}C. С целью изучения процессов термических превращений в системе обсидиан (Об) – антигорит (А) – галлуазит (Г) приготовлены следующие соотношения компонентов (в вес. %): Об:А:Г = 80:10:10; 70:20:10; 60:30:10; 70:10:20; 60:20:20; 50:30:20; 50:20:30. Тщательно перемешанная смесь подвергается термической обработке при 1000^{0}C в течение 30 мин. После термообработки производились охлаждения композиций на воздухе.

Результаты экспериментов показывают, что продукты термического превращения исходных смесей во всех соотношениях получены в виде спека. Химический состав продуктов термолиза в системе Об-А-К определили рентгеноспектральным методом анализа. В твердом состоянии между обсидианом, антигоритом и галлуазитом термическое превращение протекает по иному направлению. Из этих реакций следовало бы ожидать сначала образование метагаллуазита – продукта термолиза галлуазита, затем превращение антигорит → форстерит+энстатит и, наконец, образование муллита – $Al_6Si_2O_{13}$ и γ- Al_2O_3.

Однако одновременное присутствие этих трех компонентов в превращающихся композициях не способствует образованию ни одной из вышеперечисленных фаз.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термического превращения определен в интервале температур 20-1000^{0}C через каждые 100^{0}C. Последовательное изучение процесса превращения смесей со сравнительно высоким содержанием антигорита и галлуазита показывает, что сначала исчезает галлуазитовая фаза (~550-600^{0}C), а затем, при температуре приблизительно 700^{0}C разрушается и структура антигорита с последующим переходом в другую фазу, хотя антигорит до ~800^{0}C превращается в форстерит или ассоциацию форстерита – Mg_2SiO_4 и энстатита – $Mg_2Si_2O_6$ в индивидуальном виде и в присутствии других составляющих.

В результате термических превращений в природной системе галлуазит -антигорит - обсидиан были получены высокотемпературные теплоизоляционные материалы. Изучены их теплофизические и физико-механические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EİF/GAM-1-2011-2(4)-26/20/4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИТТЕРБИЕВЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Можчиль Р.Н.[1], Румянцева В.Д.[2], Ионов А.М.[3], Менушенков А.П.[1]
[1]*Национально-исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университета тонких химических технологий, Москва, Россия*
[3]*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: *sekset@mail.ru*

Металлоорганические соединения на основе порфиринов представляют собой перспективный класс материалов, который в последнее время вызывает огромный интерес у химиков, биологов и физиков благодаря своим физико-химическим и биологическим свойствам, а также возможностям применения в качестве элементов электронных и оптоэлектронных устройств. Спектроскопические исследования порфиринов позволяют получить важную информацию об электронной структуре, что может и должно привести к более глубокому пониманию важнейших свойств этих соединений. Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) даёт важную информацию об электронной структуре и энергии связи остовных уровней элементов (валентные состояния азота, углерода и центрального атома металла) и валентную зону макроциклов.

Проведённые исследования порфиринов и металлопорфиринов методом ФЭС продемонстрировали возможность наблюдения неэквивалентных состояний углерода в макроциклах. В ФЭС спектре остовного уровня N1s состояния тетрафенилпорфирина отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp3) и аза-группе (sp2) соответственно, в то время как спектр N1s состояний металлопорфиринов демонстрирует уширенный пик, отражающий малую разность энергии связи пиррольного- и аза-N. Наличие центрального атома иттербия в металлопорфирине приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между азотом пиррольной и аза-группы. В спектрах Yb4d состояний иттербиевого металлопорфирина наблюдается мультиплетное расщепление, характерное для трёхвалентного состояния иона металла (Yb^{3+}) в соединениях Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr$_8$.

Анализ спектров валентной зоны металлопорфиринов позволяет высказать предположение, что валентная зона исследованных порфиринов, образована π-, π+σ- и σ-состояниями порфириновых макроциклов, аналогична металлопорфиринам 3d-металлов, что согласуется с квантово-химическими расчётами. В спектрах валентной зоны также присутствуют мультиплетно-расщепленные Yb4f состояния. Исследование электронной структуры валентной зоны с использованием синхротронного излучения и метода резонансной фотоэмиссии (энергия фотонов 175,179,185eV on/off-resonance), продемонстрировало резонансное усиление спектральных особенностей при 9 и 11eV, соответствующих мультиплету Yb4f состояний.

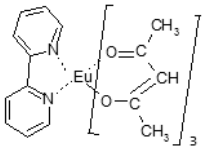
Проведённые квантово-химические расчёты методом в рамках теории функционала плотности (DFT) продемонстрировали хорошее согласие с экспериментом.

1. *Г. П. Гуринович, А. И. Севченко, К. Н. Соловьев* //Успехи физических наук, 173-174 (1963)

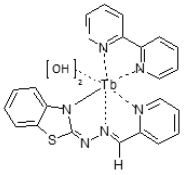
ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ(III) И ЦИНКА(II)

Морозов И.Ю., Двоскин Е.А., Первова И.Г.
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия,
E-mail: biosphera@usfeu.ru

Благодаря ряду особенностей комплексообразования комплексные соединения лантаноидов представляют большой интерес как модели для изучения строения и структуры координационного окружения в условиях лигандного замещения. В работе был проведен синтез смешанных комплексных соединений европия, тербия и цинка с участием в качестве хелатирующего лиганда – 2,2′-бипиридила (Bipy). За счет электроноакцепторных свойств 2,2′-бипиридила при взаимодействии с ацетиацетонатом европия (III) наблюдается формирование смешанного комплекса $[Eu(AA)_3Bipy]$ (AA – ацетилацетон) (*I*), причем процесс сопровождается увеличением координационного числа европия до 8. Рентгеноструктурным анализом установлено, что атом европия связан с шестью атомами кислорода трех бидентантных лигандов AA и двумя атомами азота хелатной молекулы бипиридила. При координации металлом молекулы Bipy образуется практически плоский пятичленный цикл EuN_2C_2, обуславливающий появление люминесцентных свойств синтезированного комплекса *I* при УФ-облучении.

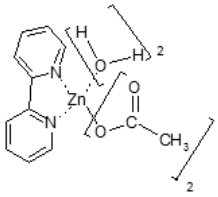


I



II

Подобное лигандное замещение происходит и в реакционной системе, состоящей из ацетилацетоната тербия (III), 2,2′-бипиридила и бензтиазолилгидразона 2-пиридинилкарбоксальдегида, способствуя получению смешанного комплекса *II*. На основании элементного анализа и спектральных данных для него предложена структурная формула $[Tb(C_{13}H_9N_4S)(H_2O)(OH)_2Bipy]$, поскольку в реакционной смеси, очевидно, одновременно протекают процессы гидратации, гидролиза, комплексообразования. И в этом случае гетероциклический лиганд координирует атом металла с образованием плоского координационного цикла, приводя к эффективному светопоглощению при УФ-облучении с передачей энергии возбуждения иону тербия (в отличие от исходного ацетилацетоната тербия (III)).



III

В случае использования ацетата цинка (II) методом РСА впервые в условиях лигандного замещения зафиксировано получение гетеролигандного комплекса $[Zn(Ac)_2(H_2O)_2Bipy]$ (*III*). Однако даже при наличии координационного цикла с Bipy, данное соединение не обладает люминесценцией при УФ-облучении, поскольку остальные координирующие лиганды не обеспечивают построение упорядоченного координационного окружения атома цинка.

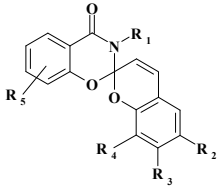
Таким образом, проведенное структурное исследование новых смешанных комплексов европия, тербия и цинка показало перспективность данного синтетического подхода с целью получения соединений с перспективными фотофизическими свойствами.

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СПИРОПИРАНЫ ОКСАЗИНОНОВОГО РЯДА - ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЕТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ СИСТЕМ

Муханов Е.Л., Ожогин И.В., Комиссарова О.А., Безуглый С.О., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С.
НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: lab811@ipoc.rsu.ru

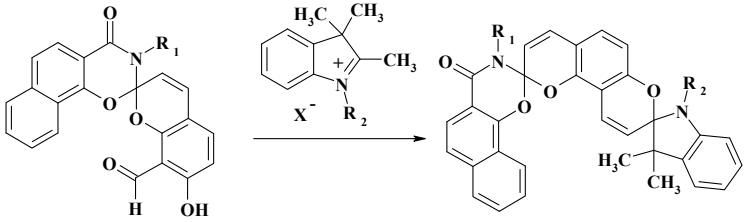
Фотохромные соединения являются потенциальной основой материалов с фотоуправляемыми характеристиками и востребованы во многих технологических областях.

Нами получены новые спиропираны ряда оксазинона (**1a-c**), с функциональными альдегидными заместителями в бензопирановой части и различно модифицированным гетареновым фрагментом. Структура синтезированных спиропиранов была исследована с использованием ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и в некоторых случаях с использованием данных рентгеноструктурного анализа.



(1a) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_3; R_3 = - H; R_4 = - CHO; R_5 = -5,6-бензо
(1b) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_3; R_3 = - H; R_4 = - CHO; R_5 = -6,7-бензо
(1c) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_3; R_3 = - H; R_4 = - CHO; R_5 = -7,8-бензо
(1d) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_3; R_3 = - OH; R_4 = - CHO; R_5 = -7,8-бензо
(1e) R_1 = -CH_2-C_6H_5; R_2 = -H; R_3 = - OH; R_4 = - CHO; R_5 = -7,8-бензо

На основе спиропиранов (**1d-e**) получены серии бисспиропирановых соединений (**2**), в которых фотохромные узлы соединены по бензопирановым компонентам.



(2)

(2a) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_3
(2b) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_2-CH_2-OH
(2c) R_1 = -CH_3; R_2 = -CH_2-CH_2-COOH
(2d) R_1 = -CH_2-C_6H_5; R_2 = -CH_3
(2e) R_1 = -CH_2-C_6H_5; R_2 = -CH_2-CH_2-OH
(2f) R_1 = -CH_2-C_6H_5; R_2 = -CH_2-CH_2-COOH

Были проведены фотохимические исследования полученных структур. При использовании квантовохимического моделирования было изучено влияние структуры спироузла на фотохромные свойства бисспиросоединений. Для соединений типа (**2**) была доказана возможность контролируемого фото- и терморегулируемого перехода между тремя типами изомеров, обладающих различными положениями максимумов в электронном спектре поглощения, что делает такие спиропираны потенциальными компонентами многопозиционных молекулярно-размерных переключателей свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-1629.2012.3 и гранта РФФИ 12-03-31455 мол_а.

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ГЕЛИМАГНЕТИКЕ $Cr_{1/3}NbS_2$

Мушенок Ф.Б.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: mushenokf@yandex.ru

Методом ферромагнитного резонанса исследованы высокочастотные спиновые возбуждения в хиральном гелимагнетике $Cr_{1/3}NbS_2$. В геликоидальной фазе этого соединения обнаружены две линии ФМР с различной температурной зависимостью резонансного поля H_{res} (рис. 1).

Линия I соответствует однородному ферромагнитному резонансу (q = 0) в геликоидальной фазе. Резонансное поле однородной моды определяется одноосной магнитокристаллической анизотрпией K_1.

Линия II в спектрах ФМР соответствует возбуждению безщелевой голдстоуновской моды (q = ±Q, где Q – вектор модуляции магнитной структуры). Конечное значение энергии этой моды обусловлено магнитокристаллической анизотропией шестого порядка K_6 в базальной плоскости *ab*. Уменьшение анизотропии K_6 с ростом температуры приводит к убыванию резонансного поля $H_{res, II}$.

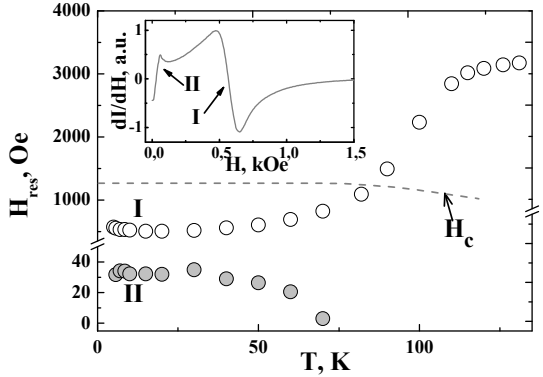


Рис. 1. Температурные зависимости резонансных полей линий I и II монокристалла $Cr_{1/3}NbS_2$, H $\perp$ *c* ($\perp$ *Q*). Пунктирной линией показано критическое поле перехода в ферромагнитную фазу. На врезке показан спектр ФМР при T = 5 K.

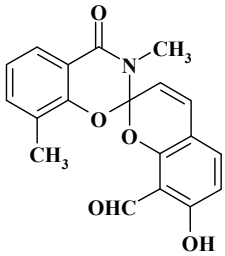
МОДИФИКАЦИЯ ГЕТАРЕНОВОЙ ЧАСТИ СПИРОПИРАНОВ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

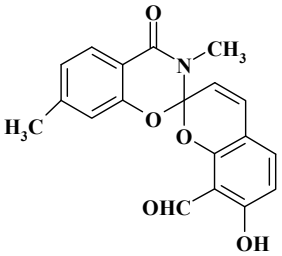
Ожогин И.В.[1], Муханов Е.Л.[1], Лукьянов Б.С.[1], Василюк Г.Т.[2]
[1] *НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*Гродненский государственный университет им. Я.Купалы, Гродно, Белоруссия*
E-mail: lab811@ipoc.rsu.ru

Органические полистабильные соединения уже несколько десятков лет привлекают к себе неослабевающий интерес, так как они могут найти применение в области создания smart-материалов, способных изменять свои физико-химические свойства под действием внешних факторов. Спиропираны, один из наиболее интересных классов органических фотохромных соединений, способных к изменению спектра поглощения при облучении светом различного волнового диапазона, являются прототипами молекулярных переключателей, необходимых для целей молекулярной электроники. Для того, чтобы спиросоединения стали опытными моделями, необходимо оснастить их рядом фотохимических свойств, отвечающих заданным параметрам.

Одним из способов изменения фотодинамических характеристик спироструктур является модификация гетареновой части соединения, однако в ряду спиропиранов бензоксазинового ряда информация касательно данного метода пока что не носит системного характера.

На основании предыдущих работ и квантово-химических расчетов возникло предположение о стабилизации открытой формы спиросоединения при введении донорных заместителей в гетареновую компоненту молекулы. На первоначальном этапе текущего исследования нами получено 2 спиропирана ряда 1,3-бензоксазинона, содержащие метильные заместители в положения 7- и 8- соответственно:





Структура полученных соединений подтверждена методами ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии. Дальнейшие фотохимические исследования этих и других спиропиранов с различными заместителями в бензоксазиновой части вкупе с квантово-химическими расчетами позволят сделать более конкретные выводы о влиянии строения гетареновой компоненты на фотодинамические, и в том числе фотохромные, свойства спиросоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации**,** соглашение № ***14.132.21.1460***, а также гранта РФФИ 12-03-90017_Бел_а.

1. *B.S. Lukyanov, Yu.S. Alekseenko, E.L. Mukhanov, M.B. Lukyanova, a.v. Metelitsa, K.N. Khalanskij, V.V. Tkachev, O.N.Ryashin //* International journal of photoenergy, 2007, PP. 1–11.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В КОМПОЗИТАХ $PC_{60}BM$:P3HT

Попов А.Г., Лукина Е.А., Уваров М.Н., Кулик Л.В.
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: popovag1988@gmail.com

В данной работе исследовался композит, состоящий из поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) P3HT и производного фуллерена $PC_{60}BM$. Ключевым процессом в органической фотовольтаической ячейке является фотоиндуцированный перенос заряда с молекулы донора (P3HT) на акцептор ($PC_{60}BM$), с образованием радикальной пары. Предыдущие исследования указывают на существование короткоживущего комплекса с переносом заряда - связанной радикальной пары[1]. Процессы, происходящие в этом состоянии, могут существенно влиять на эффективность фотопреобразования. Целью данной работы было исследование механизмов рекомбинации и спиновой динамики связанной радикальной пары.

1 мг P3HT и 1мг $PC_{60}BM$ растворяли в 75 мкл хлорбензола, затем из образца откачали кислород и выпарили растворитель. Образец облучался видимым светом галогеновой лампы или импульсами лазера длиной 10нс, с частотой 10Гц и с длиной волны 532нм. С использованием двухимпульсной последовательности СВЧ ($\pi/2$-τ-π) были получены эхо детектируемые (ЭД) спектры ЭПР при температуре 80К. ЭД ЭПР спектры, записанные сразу после импульса лазера, содержат участки эмиссии и абсорбции. Это явно указывает на присутствие спин коррелированной связанной радикальной пары. Спектры, записанные с задержкой 30 мкс после лазерного импульса, не содержат участков эмиссии и абсорбции, что говорит об исчезновении корреляции между спинами.

Изменяя время между импульсами СВЧ, были построены и аппроксимированы экспонентой спады электронного спинового эха (ЭСЭ). Таким методом были определены значения времен поперечной спиновой релаксации T_2. Под действием непрерывного света галогеновой лампы, T_2 составило 1,6±0,1мкс для $PC_{60}BM^-$ и 2±0,1мкс для $P3HT^+$. При лазерном облучении времена T_2 для спин коррелированной пары составили 0,7±0,05мкс для $PC_{60}BM^-$ и 0,8±0,1мкс для $P3HT^+$. Такое уменьшение может быть объяснено вкладом в спад ЭСЭ вследствие мгновенной диффузии[2]. Из ускорения спада сигнала значение величины обменного взаимодействия в радикальной паре оценено J~1МГц.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-0331190-мол_а

1. *Behrends J., Sperlich A, Schnegg A.* // Physical Review B 2012 vol. 85, 125206.
2. *Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.* // Электронное спиновое эхо и его применение, издательство “Наука”, 1976.

УЧЕТ ЭФФЕКТОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В СИСТЕМАХ $(CH_4)_2$ и $(CF_4)_2$ ПРИ ПОМОЩИ СВЯЗЕВЫХ ФУНКЦИЙ

Руцкой Б.В., Безруков Д.С., Степанов Н.Ф.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: Bogdan4113@gmail.com

Корректное описание межмолекулярного взаимодействия в ван-дер-ваальсовых системах требует учета межмолекулярной электронной корреляции. Так, расчеты энергии диссоциации димера метана, проведенные без учета этого эффекта, приводят к неверным результатам. Тогда как наиболее точная оценка для этой системы 0,51ккал/моль [1] была получена при использовании в расчетах диффузного базисного набора Сузуки aug(df,pd)-6-311G(d,p), который помимо набора Попла 6-311G(d,p) включает функции d и f на тяжелых атомах и функций p и d на легких атомах.

В данной работе был предложен способ вычисления энергии межмолекулярного взаимодействия ван-дер-ваальсовых систем с хорошей точностью без использования больших базисных наборов. В качестве объектов исследования выбраны димеры CH_4 и CF_4. На первом этапе была оптимизирована геометрия молекулы метана методом CCSD(T) в базисе aug-cc-pVQZ, что позволило определить длину C-H, которая составила 1, 088 Å. Затем была исследована наиболее стабильная конфигурация димера метана D_{3d} [2]. В приближении жестких мономеров методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T) для базисных наборов cc-pVNZ (N=D, T, Q) и aug-cc-pVNZ (N=D, T, Q) и набора связевых функций {33221}, которые были центрированы на средине связи C-C, а также для данных базисных наборов без связевых функций с поправкой на суперпозиционную ошибку были построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты C-C. Анализ результатов показал, что энергия диссоциации D_e с увеличением базисного набора без связевых функций для методов CCSD и CCSD(T) меняется от 0,12 ккал/моль до 0,38 ккал/моль и от 0,15 ккал/моль до 0,5 ккал/моль соответственно. В то же время D_e с разными базисными наборами, включающими связевые функции, для методов CCSD и CCSD(T) принимает соответственно значения 0,39±0,01 ккал/моль и 0,51±0,01 ккал/моль. Для проверки были построены сечения ППЭ димера метана явнокоррелированным r(12) вариантом методов CCSD и CCSD(T) с базисными наборами cc-pVDZ и cc-pVTZ. Наименьшее значение D_e, равное 0,5 ккал/моль, было получено в случае метода CCSD(T) и базисного набора cc-pVTZ. Следовательно, система димера метана достаточно точно описывается методом CCSD(T) со связевыми функциями даже для самого малого базисного набора. Для димера перфторметана были построены сечения ППЭ с использованием методов CCSD и CCSD(T) для базисных наборов cc-pVNZ (N=D, T,) и aug-cc-pVNZ (N=D, T) со связевыми функциями {33221}и без них с поправкой на суперпозиционную ошибку. Результаты показали, что разброс значений энергии диссоциации, рассчитанных методом CCSD(T) для разных базисных наборов без связевых функций с поправкой на суперпозиционную ошибку, равен 0,63 ккал/моль. В случае использования связевых функций энергия диссоциации для метода CCSD(T) и базисных наборов cc-pVNZ (N=D, T) составляет 0,73±0,01 ккал/моль, а для базисных наборов aug-cc-pVNZ (N=D, T) - 0,815±0,005ккал/моль.

1. *Matthew J. Biller, Sando Mecozzi* // Molecular Physics. 2012. V. 110. P. 377-387.
2. *Chao, Li, Chao* // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 1839 – 1849.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Pt, Pd и Rh с CO.

Скворцов И.А., Безруков Д.С., Николаев С.А.
Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: sva_06.90@mail.ru

Металлы Pt и Pd входят в состав катализаторов дожига CO, который выделяется при работе двигателей внутреннего сгорания. В работе Карпентера [1] было показано, что введение Rh в состав Pt катализатора на несколько порядков увеличивает скорость окисления CO молекулярным кислородом. В первом приближении рост активности в Pt-Rh системе может быть связан с изменением скорости лимитирующей стадии окисления: десорбции CO с поверхности металлического активного центра. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе была изучена сила адсорбции CO на поверхностях Pt, Pd, Pt-Rh и Pd-Rh. Расчеты проводили с использованием базисного набора cc-pVTZ-PP совместно с методами учета электронной корреляции MR-ACPF, MR-AQCC, NEVPT2, CASPT2, MRCI+Q, и RCCSD(T). Для учёта скалярных релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия использовали остовные потенциалы: 60MCDHF(Breit) для Pt; 28MCDHF(Breit) для Pd; 28MCDHF(Breit) для Rh.

На первом этапе работы были смоделированы системы Pd-CO и Pt-CO и рассчитаны основные параметры взаимодействия. Основным состоянием комплексов MCO (M=Pd, Pt) является $^1\Sigma^+$ состояние [2], что также подтверждается нашими расчетами. Было получено, что энергии связывания и валентные колебания C-O для Pt и Pd равны 70,1 и 36,6 ккал/моль, 2095,6 и 2082,0 $см^{-1}$, соответственно. Равновесные расстояния в комплексе MCO r(C-O) составили 1,153 Å (M=Pt) и 1,148 Å (M=Pd); r(M-C) - 1,765 Å (M=Pt) и 1,844 Å (M=Pd). На диссоциационном пределе основного состояния комплексы MCO (M=Pd, Pt) сходятся к ^1S состоянию атомов металлов и основному $^1\Sigma^+$ состоянию молекулы CO. Дополнительные расчеты с использованием связевых функций показали, что энергия связывания комплекса MCO увеличивается на ~10%. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с литературными данными газофазного эксперимента [3]. После отработки методики расчетов были смоделированы и изучены комплексы Pt_2CO, Pd_2CO, RhPtCO и RhPdCO. Для комплекса Pt_2CO были проведены расчеты с разной ориентацией фрагмента Pt_2 относительно фрагмента CO: линейная, угловая 90^0 (Г-образная геометрия, полученная из линейной поворотом фрагмента Pt_2 на 90^0), угловая 135^0 (полученная из линейной поворотом Pt_2 на 45^0) и с двумя связями Pt-C (2-fold). Наибольшая энергия связывания соответствует ориентации комплекса Pt_2CO 2-fold. Было показано, что энергия связывания комплекса RhPtCO с линейной геометрией (21,0 ккал/моль) ниже в сравнении с Pt_2CO (линейная) на ~27 ккал/моль. Для линейной геометрии основного состояния комплекса RhPdCO получили энергию связывания 25,4 ккал/моль, что на ~18 ккал/моль ниже, чем для Pd_2CO (линейная). Известно, что окисление CO на Pt при атмосферном давлении описывается схемой Ленгмюра-Хиншельвуда. При этом лимитирующей стадией окисления на Pt является десорбция CO с поверхности катализатора. Полученный в настоящей работе результат указывает на природу резкого роста активности, выявленного в работе [1], конкретно на ослабление связи CO с поверхностью платины, модифицированной родием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-03-00320, 12-03-33062, 11-03-00403) и Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (гранты МК-2917.2012.3, МК-1621.2012.3)

1. *Oh, S.H., Carpenter, J.E.* // Journal of Catalysis. 1986, V. 98, p. 178.
2. *Darling, J.H., Ogden, J.S.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973. p. 1079
3. *Walker, N.R., Hui, J.K.-H., Gerry, M.C.L.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. p. 5803-5808

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КВАНТОВОЙ ЯМЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr

Таланцев А.Д.[1], Дмитриев А.И.[1], Калугина А.Д. [1], Бовсуновская П.В. [1], Зайцев С.В.[2], Коплак О.В.[1], Моргунов Р.Б.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: artgtx32@mail.ru

Магниторазбавленные полупроводники групп II-VI интересны, как с точки зрения фундаментальной физики, так и с точки зрения практических приложений, поскольку позволяют создавать условия для оптически управляемой намагниченности кристаллов, давно служат эффективной средой для диодных лазеров, использованы для спинтронических приложений [1-2]. Например, в недавних работах [3-4] было показано, что в полупроводниках группы III-V наблюдается влияние инжекции спин-поляризованных носителей заряда на фотолюминесценцию квантовой ямы. Можно ожидать, что в гетероструктурах II-VI групп также могут быть обнаружены аналогичные магнитные эффекты, проявляющиеся в ближней инфракрасной и видимой областях оптического диапазона. В данной работе исследованы магнитные свойства и гашение фотолюминесценции в гетероструктурах ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr/ZnMgSSe, различающихся по концентрации хрома в квантовой яме. В тонком слое квантовой ямы ZnSSe:Cr обнаружено ферромагнитное упорядочение, которое возникает в кластерах сплавов хрома. Часть этих кластеров ферромагнитна при низких температурах и имеет температуру блокирования 170 K. Другая часть ферромагнитна и при комнатной температуре, что подтверждается наличием гистерезиса на соответствующей магнитополевой зависимости и её насыщением в полях 4 – 5 kOe. Повышение концентрации хрома сопровождается гашением межзонной фотолюминесценции из квантовой ямы. При этом можно выделить два режима: при малых концентрациях хрома ($\sim 10^{18}$ cm^{-3}) реализуется механизм гашения путем прямого захвата фотовозбужденных экситонов на одиночные атомы хрома, тогда как Оже-рекомбинация доминирует при высоких концентрациях ($\geq 10^{20}$ cm^{-3}) и связана, по-видимому, с ферромагнитными кластерами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1764.2011.3, а также проектов РФФИ 12-03-90910 мол-снг-нр, 12-07-31072 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (№ соглашения 8755).

1. *Sato K., Katayama-Yoshida H.* // Semiconductor Science and Technology 2002. V. 17. P. 367.
2. *Wolf S.A., Awshalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., von Molnar S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M.* // Science. 2001. V. 294. P. 1488.
3. *Дмитриев А.И., Таланцев А.Д., Зайцев С.В., Данилов Ю.А., Дорохин М.В., Звонков Б.Н., Коплак О.В., Моргунов Р.Б.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 158.
4. *Зайцев С.В., Дорохин М.В., Бричкин А.С., Вихрова О.В., Данилов Ю.А., Звонков Б.Н., Кулаковский В.Д.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. С. 730.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ С ДВУХМЕРНОЙ УПАКОВКОЙ АНИОНОВ

Фараонов М.А., Конарев Д.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
maksimfaraonov@yandex.ru

Фталоцианины представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений, которые нашли широкое применение в различных областях [1]. Фталоцианины можно отнести к донорным молекулам, так как они могут быть окислены относительно мягкими окислителями, например йодом. Получен ряд соединений с проводящими свойствами [2, 3, 4]. Акцепторные свойства фталоцианинов выражены в гораздо меньшей степени [5]. Тем не менее, в настоящее время появились теоретические работы, в которые предсказывается возможность существования металлической проводимости или даже сверхпроводимость для электрондопированных фталоцианинов непереходных металлов [6].

В этой работе впервые был использован многокомпонентный подход к синтезу соединений с анионами фталоцианинов. Используя опыт в разработке многокомпонентных комплексов фуллеренов, в состав $\{Me_4P^+\}$ - $\{[Fe^{I}Pc(-2)]^-\}$ была введена нейтральная органическая молекула триптицена (ТРС). В итоге был получен комплекс следующего состава $(Me_4P^+)\cdot\{[Fe^{I}Pc(-2)]^-\}\cdot$ТРС (**1**), где Me_4P^+: катион тетраметилфосфония, а $Fe^{I}Pc(-2)$: анион фталоцианина железа (I). Изучены его строение и свойства.

Комплекс **1** имеет моноклинную кристаллическую решетку с пространственной группой $P\ 2_1/c$. Он содержит два кристаллически независимых $[Fe^{I}Pc(-2)]^-$, Me_4P^+ и ТРС. Нейтральные молекулы триптицена образуют гексагональную сеть с пустотами, в которых могут разместиться небольшие органические катионы. Интересной особенностью комплекса **1** является формирование димеров $\{[Fe^{I}Pc(-2)]^-\}_2$. Структура представлена двумя взаимонезависимыми слоями (Me_4P^+) – ТРС и $\{[Fe^{I}Pc(-2)]^-\}_2$ (Рис. 1). Рассчитанные интегралы перекрывания между фталоцианинами указывают на образования слоистого комплекса с перекрывание π-орбиталей фталоцианинов в двух измерениях.

Подобная стратегия при синтезе комплексов на основе анионов фталоцианинов является очень перспективной в дизайне двумерных структур, содержащих анионы фталоцианинов.

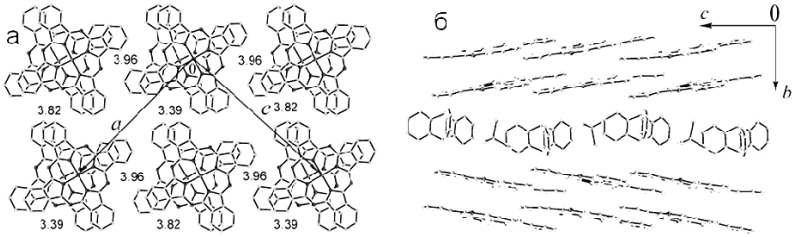


Рис.1 . Кристаллическая структура :

(а) вид на фталоцианиновые слои (числа показывают ВдВ C···C контакты между анионами $\{Fe^{I}Pc(-2)\}^-$; (б) вид на слои фталоцианинов и Me_4P^+-ТРС вдоль направления *a*.

1. *C.C. Leznoff, A.B.Lever*. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publishers, 1989–1996, vol. 1–4;
2. *C. S. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J. A. Ibers//* J. Am. Chem. Soc. 1980. 102. 6702;
3. *T. Inabe, H.Tajima//* Chem. Rev. 2004. 104. 5503;
4. *J.S. Miller, C. Vazquez, J.C. Calabrese, M.L. McLean, A.J. Epstein* // Adv. Mater., 1994, 6, 217

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА С АМИНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

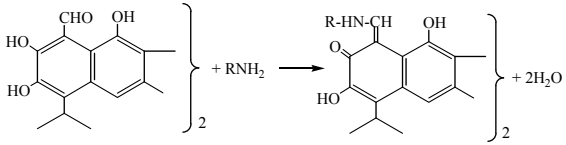
Хакбердиев Ш.М., Тошев Х.М., Сарабеков А., Хаитбаев А.Х.
Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Республика Узбекистан
Межвузовская лаборатория «Физико-химические методы исследования», Ташкент, Республика Узбекистан
E-mail: polyphenol-10@yandex.ru

Одним из перспективных направлений биоорганической химии, химии природных и физиологически активных веществ является изучение зависимости между химическим строением и биологической активностью. Эти систематические исследования позволяют разрабатывать научные основы направленного синтеза эффективных, специфических биологически-активных веществ.

В этой связи, направленный синтез различных по строению производных полифенолов, в частности госсипола и других их аналогов, изучение их влияния на индукцию интерферона, активность некоторых важных ферментов и определение их антибактериальной активности, цитотоксичности и выявление закономерностей «структура-активность» является актуальной проблемой, решение которой позволяет вплотную подойти к созданию эффективных лекарственных средств.

В связи свыше изложенным, целью настоящего исследования был синтез ранее не описанных производных госсипола содержащие в своем составе алифатические, ароматические, гетероциклические и др. радикалы, изучение их противовирусных, токсических свойств, антибактериальной противогрибковой активности.

Синтез новых азометиновых производных госсипола и его аналогов осуществляли по следующей схеме:



Структуры полученных азометиновых производных госсипола и его аналогов подтверждены данными ИК и ПМР спектров.

ИК-спектр самого госсипола и некоторых его иминосоединений имеют характерные полосы поглощения в области - 2140-2040, 1630-1605 и 1460-1430 $см^{-1}$. В этой области дают сигнал ароматические ядра и азометиновые связи во всех изученных веществах. Для всех изученных веществ полоса поглощения изопропильной группы при C_5 составляет величину 1180-1170 $см^{-1}$. Валентные колебания CH_3 группы во всех соединениях дают сигнал в области 2970-2860 $см^{-1}$, а деформационные колебания в области 1430-1380 $см^{-1}$.

В качестве спектрального критерия прохождения реакции между госсиполом и перечисленными аминами были выбраны спектры их ПМР. Для снятия ПМР спектров синтезированных веществ, основными растворителями служили ДМСО-d_6 и CF_3COOH. Также, в качестве растворителя была использована - $CDC1_3$, Pd-d_5 и др. Изменение химсдвигов протона и проявления сигнала протона в положении 15 молекулы госсипола (альдегидной группы), лежит в пределах от 11 м.д. до 11,3 м.д., а для протона азометиновой группы (CH=N) в молекулах его производных в пределах от 9,40 до 10,40 м.д.. Поэтому, исчезновение сигнала протона альдегидной группы и появление вместо него сигнала протона азометиновой группы, однозначно свидетельствовало о прохождении реакции между госсиполом и амином.

КОМПЛЕКСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МАТРИЧНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ЗОН КОНТАКТА МЕЖДУ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Мокрушин В.В., Царев М.В., Забавин Е.В., Коршунов К.В.
Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия
E-mail: tsarev@dep19.vniief.ru

Для описания обобщенной проводимости матричных двухфазных систем наиболее часто используются подходы Оделевского [1], которые впоследствии легли в основу теории обобщенной проводимости гетерогенных систем. В представляемой работе на основе моделей [1] были получены формулы обобщенной проводимости для случая разрыва матричной фазы и образования проводящих контактов между включениями. Подобной проводящей структурой обладают, например, порошковые металлы, частицы которых покрыты оксидными пленками, разрушаемыми в местах контакта частиц при уплотнении. Полученные уравнения адекватно описывают их электропроводность на постоянном токе [2]. Для описания комплексной проводимости на переменном токе полезным оказался подход, предложенный сотрудниками ИПХФ РАН в работах [3, 4]. На основании этого подхода полученные формулы были преобразованы для расчета импеданса, включающего в себя активную и емкостную составляющие полного сопротивления. Показано, что годограф импеданса матричной двухфазной системы при наличии разрывов в матричной фазе представляет собой две последовательно расположенные полуокружности, вид которых определяется содержанием и проводимостью фаз, при этом радиус правой полуокружности также зависит от площади зон контакта между включениями [5].

Результаты измерений сопротивления уплотняемых металлических порошков различной природы показали достаточно хорошее согласие с результатами расчетов по уравнениям, полученным в данной работе для описания проводимости гетерогенной системы на постоянном и переменном токе для случая разрывов матричной фазы и образования проводящих контактов между включениями [2, 5-7].

1. *Оделевский В.И.* // Журнал технической физики. 1951. Т.21. Вып.6. С.667-685.
2. *Мокрушин В.В.* // Труды Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физико-химии неорганических материалов", Москва 24-27 июня 2002 г. Черноголовка: РИО ИСМАН. 2002, С.268-274.
3. *Укше А.Е., Укше Е.А.* Комплексная // Электрохимия. 1981. Т.17. Вып.5. С.649-654.
4. *Укше А.Е., Укше Е.А.* // Электрохимия. 1981. Т.17. Вып.5. С.776-780.
5. *Мокрушин В.В., Царев М.В., Забавин Е.В.* // Сборник докладов 10-ой конференции «Молодежь в науке», 1-3 ноября 2011, г.Саров. ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, С.20.
6. *Mokrushin V.V., Tsarev M.V.* // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007, Vol.16, No.2, pp.96-104.
7. *Царев М.В., Коршунов К.В., Мокрушин В.В. и др.* // Сборник тезисов докладов 8-ой международной школы молодых ученых «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-12 Junior», 17-21 сентября 2012, г.Н.Новгород. Саров: ИПК РФЯЦ-ВНИИЭФ, С.122-123.

СТРОЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ МОДИФИКАЦИИ

Чопабаева Н.Н.[1], Тасмагамбет А.Т.[2], Ермолаев Ю.В.[1], Битиманова С.[3]
[1]*Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан*
[2]*Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан*
[3]*Белгородский государственный университет, Белгород, Россия*
E-mail: nazch@mail.ru

На современном этапе развития науки привлечение возобновляемых источников сырья для создания новых функциональных материалов с комплексом заданных свойств является актуальным. Прогресс в этой области невозможен без развития теоретических представлений и получения новых знаний о строении природных материалов с учетом их многокомпонентности, полидисперсности, структурной и фазовой неоднородности, определяющих их свойства, а значит, и стратегию технологических схем переработки.

Утилизация лигнинов – побочных полупродуктов гидролизной, целлюлозно-бумажной промышленности тесно связана с проблемами исследования их структуры и физико-химических свойств. Знание строения и фазового состава важно для целенаправленного выбора методов модификации и способов применения конечных продуктов.

Цель настоящего исследования – установление строения, фазового состава и физико-химических свойств гидролизного лигнина хлопковой шелухи и ионитов на его основе.

Для решения поставленной задачи использованы структурные методы дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр X'Pert MPD PRO, Philips), электронно-микроскопические методы с использованием растровой (РЭМ – Jeol-JSM-6490LA, Quanta 2003D фирмы FET) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ – Jeol JEM 2100). Также использовались методы БЭТ и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК – DSK 131EVO).

Иониты синтезированы каталитическим алкилированием лигнина эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 с последующим аминированием α-оксидного производного полиэтиленимином, полиэтиленполиамином и 2-винилпиридином. Набухаемость, функциональный состав, статическая обменная емкость, константы диссоциации функциональных групп сорбентов изучены стандартными методами.

По данным рентгенографии установлено, что лигнины и иониты на их основе сформированы из кристаллических (20%) и аморфных (80%) фаз. Расшифровка кристаллических составляющих показала наличие целлюлозы и декстрозы. Анализ морфологии частиц лигнинов дает основание считать, что их размеры и форма наследуются продуктами модификации. Электронно-микроскопические исследования (РЭМ) проведены от малых увеличений (х100-200) до высоких (х 10000-50000) на всех стадиях генезиса сорбентов при обработке их эпоксидной смолой и аминами. Отрабатываются оптимальные методики для ПЭМ. Исходные лигнины зафиксированы в форме пористых тел, в которых прослеживаются изолированные сферические, щелевидные, трубчатые поры и их комбинации. Методом БЭТ подтверждены результаты электронно-микроскопических исследований. Проведенный изотермический отжиг при температуре 135°С от 1 до 7 часов не приводит к заметным изменениям дифрактограмм и микрофотографий образцов исходных и эпоксидированных лигнинов. Аминирование же α-оксидного производного лигнина вскрывает слоистую структуру перегородок пористого тела и отдельные слои сворачиваются в виде свитков, трансформируя плоские перегородки в трубчатую ребристую текстуру. Это приводит к коренной перестройке структуры пор и преимущественному увеличению количества цилиндрических и щелевидных пор.

Таким образом, комплексное структурное исследование лигнина и продуктов его модификаций приводит к представлениям о пористом теле отдельных частиц с возможностью целенаправленной реконструкции их пористой структуры.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И ХРОМА.

Шолин И.А., Баркалов О.И., Кулаков В.И.
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: sholin.ilya@mail.ru

При давлениях порядка единиц и десятков гигапаскалей большинство *d*-металлов VI-VIII групп испытывают фазовые переходы и образуют гидриды – концентрированные растворы водорода с составами до MeH на базе плотноупакованных решеток металла – ГЦК, ГПУ или двойной ГПУ [1]. Целью нашего исследования является определение теплот распада гидридов никеля и хрома методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Образцы гидридов никеля и хрома с составами, близкими к NiH и CrH, были получены выдержкой пластинок электролитического никеля толщиной 0.2 мм (99.98 вес.% Ni) и крупнозернистого порошка электролитического рафинированного хрома (99.99 вес.% Cr) при давлении водорода 5 ГПа и температуре 500°C в течение 2 ч. Измерения теплоты распада гидридов проводили в герметичных ампулах с золотым покрытием на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 7 Perkin Elmer в режиме нагрева со скоростью 20 K/мин.

Для NiH величина интегрального теплового эффекта составила 36.3 Дж/г, что соответствует стандартной энтальпии образования гидрида никеля $\Delta H°(298K)$ = –4.2 кДж/г-атом H. Это значение совпадает с результатом выполненных ранее калориметрических измерений теплоты распада гидрида никеля в вакууме (см. обзор [2]), но значительно отличается от $\Delta H°(298K)$ = –7.15 кДж/г-атом H, полученного из температурной зависимости давления распада NiH в атмосфере водорода [3] (принято считать, что давление распада гидрида близко к термодинамически равновесному значению).

Для CrH мы получили величину интегрального теплового эффекта 44.0 Дж/г. Это соответствует величине стандартной энтальпии образования $\Delta H^o(298K)$ = –4.3 кДж/г-атом H. Полученная нами величина значительно отличается от $\Delta H^o(298K)$ = –6.8 кДж/г-атом H, определенной ранее калориметрически [2], и совершенно не согласуется с $\Delta H^o(298K)$ = –38 кДж/г-атом, получающейся из температурной зависимости давления распада CrH в атмосфере водорода, построенной в работе [4].

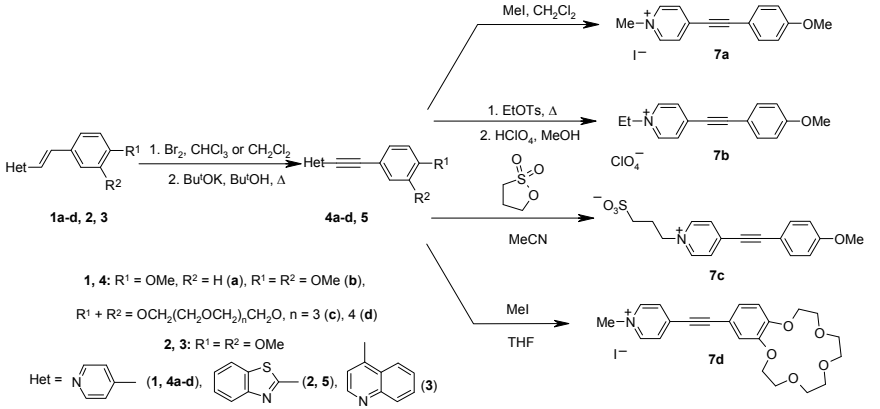
1. *V.E. Antonov*, J. Alloys Compd. 330–332 (2002) 110.
2. *B. Baranowski*, Ber. Bunsensges. physik. Chem. 76 (1972) 714.
3. *M. Tkacz*, J. Chem. Thermodynamics 33 (2001) 891.
4. *Е.Г. Понятовский, И.Т. Белаш*, ДАН СССР 229 (1976) 1171.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

СИНТЕЗ И САМОСБОРКА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ И МОДЕЛЬНЫХ ГЕТАРИЛФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ И АЦЕТИЛЕНИЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Александрова Н.А., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П.
Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
E-mail: 11aha11@rambler.ru

Получение краунсодержащих гетарилфенилацетиленов традиционными методами требует достаточно сложного и трудоемкого предварительного синтеза исходных соединений, причем влияние макроциклического фрагмента на протекание каждой стадии многостадийного синтеза малопредсказуемо. Мы предположили, что удобнее и проще получить модельные (метоксизамещенные) и краунсодержащие гетарилфенилацетилены из их «предшественников» – соответствующих гетарилфенилэтиленов, синтез которых мы разработали ранее.



Итак, последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования гетарилфенилэтиленов **1-3** рядов 4-пиридина, 2-бензотиазола и 4-хинолина были получены 1,2-дибромэтаны, которые без выделения обрабатывали раствором Bu^{t}OK в кипящем *трет*-бутаноле и получали целевые ацетилены **4a-d**, **5** с выходами 35-59%. 4-стирилхинолин **3** в этих условиях дает смесь продуктов.

Кватернизацией пиридилфенилацетиленов **4a,c** были синтезированы новые ацетиленильные красители **7a-d** с выходами 48-100%.

Исследованы комплексы включения полученных соединений с кавитандами методами ЯМР- и спектрофотометрического титрования.

Полученные гетарилфенилацетилены и супрамолекулярные комплексы на их основе могут быть использованы в качестве колориметрических и люминесцентных молекулярных сенсоров и при создании светочувствительных супрамолекулярных систем.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ОКСАЦИЛЛИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Алексеева Е.П.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: alekseeva.lizaveta@gmail.com

В последние годы отмечен рост интереса к комплексным соединениям серебра с биолигандами как эффективным лекарственным средствам, обладающим антимикробным и ранозаживляющим действием. Исследования показали, что некоторые широко используемые пенициллиновые и цефалоспориновые антибиотики в водных растворах образуют устойчивые комплексы с ионами серебра (I), что может быть использовано для создания новых комбинированных антимикробных препаратов.

В ходе экспериментов по получению серебряных комплексов пенициллинов нами был впервые обнаружен эффект гелеобразования при взаимодействии водных растворов нитрата серебра ($AgNO_3$) и натриевой соли оксациллина (NaOxa).

Был проведен анализ ИК-спектров высушенного оксациллин-серебряного геля; оксациллина, выделенного из геля; натриевой соли оксациллина. Он показал, что наличие полос поглощения в образцах натриевой соли оксациллина и оксациллина, выделенного из геля и смещение их в высушенном оксациллин-серебряном геле говорит об образовании комплекса между анионами оксациллина и катионами серебра.

Методом динамического светорассеяния получены распределения наночастиц по размерам в разбавленных растворах (концентрации, меньшие необходимых для образования геля). Показано, что по мере увеличения концентрации оксациллина в растворе происходит уширение распределения частиц по размерам. Время выдержки от момента смешения нитрата серебра с раствором оксациллина натриевой соли также увеличивает ширину распределения при всех исследованных соотношения концентраций оксациллин-серебро. Серебряные комплексы антибиотиков также были изучены методом динамического светорассеяния. Получено распределение наночастиц по размерам в мольных соотношениях Oxa^-: Ag+ как 1,75:1, 5:1, 7:1 и 9:1 соответственно. Измерен Z-потенциал каждой системы. На основании полученных данных можно сделать предположение, что гель не образуется в других случаях, поскольку Z-потенциал серебряных комплексов больше, чем Z-потенциал системы оксациллин-серебро.

Для анализа механизма образования геля был выполнен комплекс реологических исследований на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2. В области малых концентраций оксациллин-серебряных растворов наблюдается практически Ньютоновская зависимость вязкости от сдвигового напряжения, однако по мере увеличения концентрации возникают отклонения от идеального течения. При концентрациях близких к критическим концентрациям гелеобразования наблюдается псевдопластичное поведение системы. Как и большинство систем, образующих гели, оксациллин-серебряные растворы обладают свойством тиксотропии.

Исследована кинетика гелеобразования в оксациллин-серебряном гидрогеле в зависимости от концентрации исходных компонентов и температуры эксперимента. Оптимальное соотношение компонентов в оксациллин-серебряном геле составляет 1,75:1, соответственно Oxa^-: Ag+.

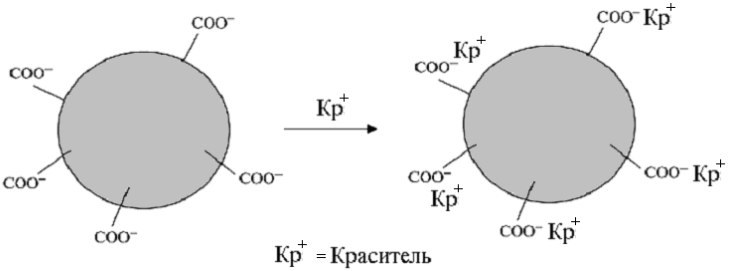
Гель, полученный на основе водных растворов нитрата серебра и антибиотика, является удобной комбинированной формой, обладающей лечебными свойствами.

СИНТЕЗ НОВЫХ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУБМИКРОЧАСТИЦ

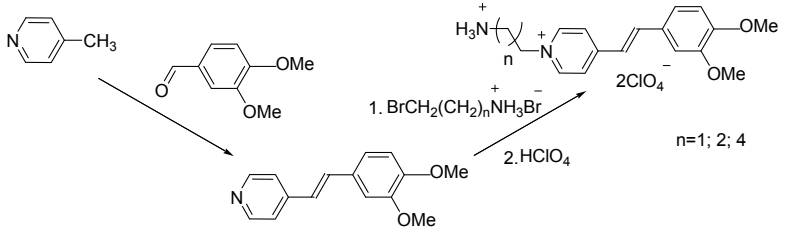
Белушенко А.О., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Лебедев-Степанов П.В., Громов С.П.
Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
E–mail: beluha_05@mail.ru

Известно, что эффективный заряд поверхности коллоидной частицы можно контролировать изменением концентрации красителя, сорбируемого из раствора.

Стириловые красители способны сорбироваться на поверхности наночастиц и, таким образом, её селективно модифицировать. Ранее были изучены процессы сорбции некоторых стириловых красителей с различным зарядом гетероциклического остатка из водных растворов на поверхности заряженных полистирольных коллоидных частиц.



В связи с этим был синтезирован ряд стириловых красителей, имеющих *N*-аммониоалкильную группу различной длины.



В присутствии сорбированного красителя формируется твердая фаза, более равномерно покрывающая подложку, но с менее выраженным дальним порядком расположения частиц.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КЛИНООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВОГО КЛАССА ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

Графская К.Н.[1,2], Анохин Д.В.[2,3], Иванов Д.А.[3,4], Hernandez J.[4], Rosenthal M.[4], Zhang H[5], Zhu X[5]
[1] *Московский физико-технический институт ГУ, Долгопрудный, Россия*
[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[3] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[4] *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse, France.*
[5] *Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH, Aachen, Germany*
E-mail: donnibrasko.92@mail.ru

Создание мембран со свойствами аналогичными биологическим является одной из актуальных задач супрамолекулярной химии и физики.[1] Одним из перспективных направлений в этой области является использование принципов самоорганизации низкомолекулярных соединений в сложные двух- и трехмерные структуры заданной топологии.[2] Целью настоящей работы является исследование структуры и свойств клинообразных молекул, содержащих жесткую гидрофильную часть и объемную гидрофобную периферию (рис А). Данные молекулы в зависимости от внешних условий способны формировать различные гексагональные колончатые и кубические ЖК-фазы (рис. Б, В).[3,4] Построение моделей этих фаз проводили, используя методы компьютерного моделирования экспериментальных данных по рентгеновской дифракции в малых углах. Для гексагональной колончатой фазы, используя двухфазные (ядро-периферия) и трехфазные (ионный канал-гидрофильное окружение-периферия) модели, были рассчитаны основные структурные параметры: диаметр ионного канала, наклон различных фрагментов молекул относительно оси канала, а также параметр беспорядка (фактор Дебая) (рис. Г, Д). На основании полученных данных была изучена кинетика набухания мембран при различных температурах, а также процессы локального упорядочения набухших пленок с течением времени. Важно отметить, что в некоторых образцах при повышенной влажности происходит фазовый переход с образованием двух кубических ЖК-структур, гироидной и алмазной (рис. Б. В). На основании компьютерных расчетов с использованием интенсивностей экспериментальных пиков были получены данные о строении трехмерной сетки каналов (диаметр, полидисперсность и др.). Полученные результаты показывают возможность управления архитектурой ионных каналов через химическую структуру молекулы и процессы самоорганизации, что открывает перспективы для создания нового класса органических высокоселективных мембран для медицины и энергетики.

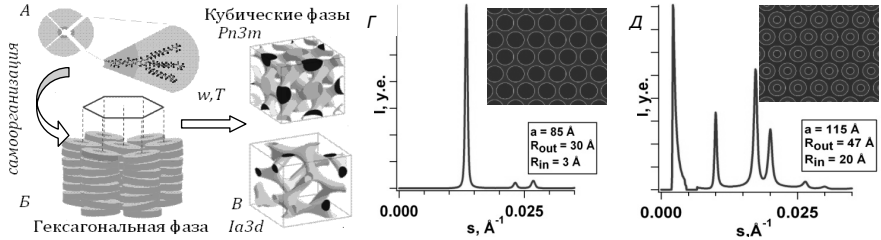


Рис. Формирование кластера молекул (А) и схема самосборки в колончатую (Б) и кубическую (В) фазы; рассчитанная дифрактограмма и модель структуры образца после набухания в течение 2 (Г) и 60 дней (Д).

Авторы благодарят Программу Минобрнауки по поддержке ведущих ученых (Госконтракт №11.31.0055G34 от 19 октября 2011г) за финансовую поддержку.

1. *Pereira Nunes, S.; Peinemann, K.-V.*, Membrane Technology: in the Chemical Industry, 2nd, Ed. Wiley-VCH: 2006.
2. *Shimizu, T.*, Self-Assembled Nanomaterials I. Springer: 2008; Vol. 219.

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЛАНТАНИД-ПОРФИРИНОИД КОНЪЮГАТОВ

Ермолина Е.Г.[1], Кузнецова Р.Т.[1], Поздняков И.П.[2], Плюснин В.Ф.[2], Семенишин Н.Н.[3,4], Gross Z.[4]

[1]*Томский государственный университет, Томск, Россия*

[2]*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

[3]*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАНУ, Одесса, Украина*

[4]*Schulich Faculty of Chemistry, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel*

E-mail: erm.phch@gmail.com

Введение лантанид-иона в структуру порфириноидов интересно с точки зрения усиления интеркомбинационной конверсии и изучения триплетных состояний этих соединений. Однако лантанидные комплексы порфиринов нестабильны в растворах, а в центр макроцикла коррола лантанид-ион не может быть введён из-за значительного различия радиусов полости коррола и лантанид-иона, поэтому данная работа посвящена изучению триплетных состояний лантанид-порфириноид конъюгатов, содержащих лантанид-ион в периферическом заместителе в виде соли полиаминокарбоновой кислоты (рис.1).

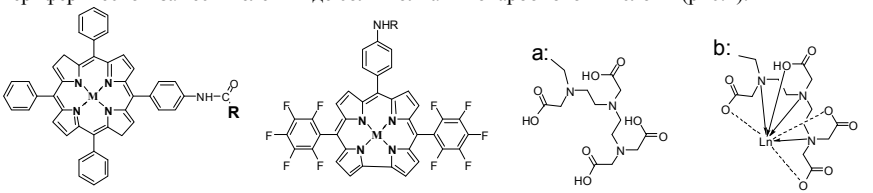


Рис. 1. Структура исследуемых производных порфирина: H_2TPP-DTPA – M=2H, R=a; ZnTPP-LuDTPA – M=Zn(II), R=b, Ln=Lu(III); H_3CorNH$_2$ – M=3H, R=H; H_3Cor-LuDTPA – M=3H, R=b, Ln=Lu(III); GaCorNH$_2$ – M=Ga, R=H; GaCor-DTPA – M=Ga, R=a.

Получены спектры поглощения и определены квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции соединений при 298 и 77K, а также спектры поглощения из нижнего триплетного состояния лантанид-порфириноид конъюгатов и кинетика их гибели в микросекундном диапазоне при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм) в интервале длин волн 300-750 нм. Показано, что максимум Т-Т поглощения лантанид-порфириноид конъюгатов лежит около 420 нм. Определены произведение $\varepsilon_T\phi_T$ и времена жизни триплетных состояний конъюгатов в присутствии кислорода и в среде аргона. Для раздельного определения величин ε_T и ϕ_T был использован метод переноса энергии с исследуемой молекулы на акцептор с известным значением коэффициента Т-Т поглощения.

Соединение	Раств-ль	$\lambda^{набл}_{max}$, нм	$\varepsilon_T\phi_T$, $M^{-1}см^{-1}$	$k_q(O_2)$, $M^{-1}c^{-1}$	$\tau(O_2)$, нс	$2k_{T\text{-}T}/\varepsilon_T l$, c^{-1}
H_2TPP-DTPA	этанол	450	5600	2.9×10^8	500	6.8×10^4
ZnTPP-LuDTPA	этанол	460	30900	2.0×10^8	710	1.4×10^4
$(F_5Ph)_2(NH_2Ph)CorH_3$	этанол	480	9500	6.2×10^8	230	4.9×10^4
$(F_5Ph)_2$(EDTA-NH_2Ph)$CorH_3$	этанол	460	16400	6.8×10^8	210	2.8×10^4
$(F_5Ph)_2(NH_2Ph)CorGa$	этанол	470	10600	3.2×10^8	440	4.6×10^4
$(F_5Ph)_2$(LuEDTA-NH_2Ph)CorGa	этанол	460	14300	3.0×10^8	480	2.1×10^4

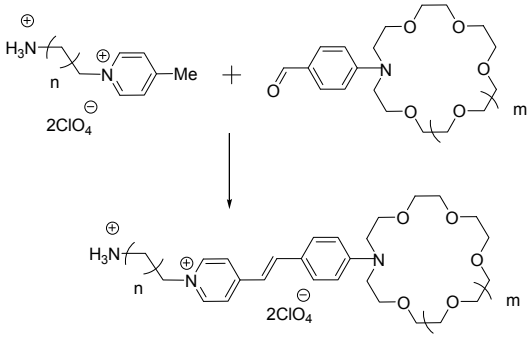
Показано, что лантанид-ион, входящий в состав конъюгата в виде соли аминополикарбоновой кислоты увеличивает коэффициент поглощения из T_1-состояния, несколько уменьшает выход S_1-T_1-конверсии, однако, не изменяет в значительной степени фотофизики низкоэнергетических состояний конъюгатов.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛПИРИДИНОВ С *N*-АММОНИОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Захарчук А.В., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Громов С.П.
Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
E-mail: zaharich.92@mail.ru

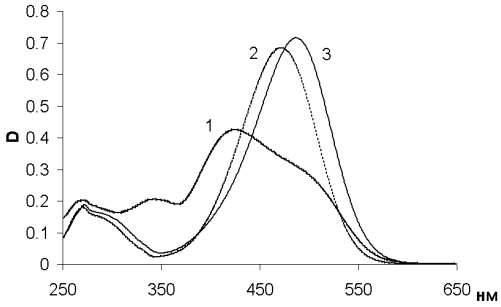
Особый интерес представляют компоненты супрамолекулярных систем, способные к самосборке с участием водородных связей.

Новые азакраунсодержащие стириловые красители **1**, имеющие терминальную группу NH_3^+ в *N*-заместителе, были получены с хорошими выходами реакцией конденсации соответствующих гетероциклических солей с формильными производными фенилазакраун-эфиров.



1, n = 1, 2, 4; m = 0, 1

Было обнаружено, что в CH_2Cl_2 и в твердой фазе красители **1** самопроизвольно собираются в димерные комплексы **2** по типу «голова-к-хвосту» вследствие комплексообразования аммонийных групп с фрагментами краун-эфиров, в то время как в MeCN и воде красители находятся преимущественно в мономерной форме.



1 - CH_2Cl_2, 2 - H_2O, 3 - MeCN

Исследованы первичные фотопроцессы в мономерах **1** и димерных комплексах **2**.

Полученные соединения представляют интерес в качестве оптических молекулярных сенсоров и супрамолекулярных систем, потенциально способных к реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук.

СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Каткевич М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: mkatkevich@rambler.ru, ngavrilova@muctr.ru

Молибденовые сини являются уникальными по своей химической природе. Их особые свойства обусловливают повышенный интерес к этим системам, как биологически активным соединениям, аналитическим реагентам и высокоэффективным катализаторам [1]. Молибденовые сини образуются при восстановлении соединений молибдена (VI) в кислых средах (pH≤3). Синтезированные таким образом золи молибденовых синей обладают высокой дисперсностью, что позволяет рассматривать их, как перспективный прекурсор катализаторов на основе молибдена, получаемых золь-гель методом. При этом важную роль играет первая стадия золь-гель процесса – синтез агрегативно устойчивого золя, так как на этой стадии закладываются многие свойства конечного материала.

Целью данной работы была разработка способа синтеза устойчивых высокодисперсных систем (молибденовых синей), с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты, а также определение их основных коллоидно-химических свойств.

Молибденовых сини синтезированы добавлением раствора аскорбиновой кислоты в раствор гептамолибдата аммония в кислой среде, создаваемой соляной кислотой (pH=2). Было установлено, что молибденовые сини образуются в интервале pH от 3 до 1, при этом золи сохраняют наибольшую устойчивость при pH равном 2. Для определения влияния количества вносимого восстановителя на свойства систем была приготовлена серия образцов, в которой молярное соотношение исходных реагентов $[C_6H_8O_6]$:[Mo] варьировалось от 1:1 до 9:1. Было установлено, что в диапазоне соотношений от 1:1 до 4:1 выпадает в осадок крупнодисперсный триоксид молибдена MoO_3. Агрегативно устойчивые системы удалось синтезировать при более высоких соотношениях и в диапазоне концентраций гептамолибдата аммония от 0,0001 до 0,01 М. Фазовый состав полученных соединений рентгенографически идентифицировать не удалось из-за большого содержания органических веществ (продуктов окисления аскорбиновой кислоты). Однако из литературных данных [1] известно, что молибденовые сини состоят из молибденоксидных кластеров. Для определения влияния скорости добавления кислоты, соотношения исходных реагентов, порядка добавления реагентов на размер и форму частиц были приготовлены серии образцов, в которых эти параметры варьировались. Определение размера и формы частиц осуществляли анализом микрофотографий, полученных с использованием просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB Omega. Установлено, что ни один из перечисленных параметров не влияет на размер (2-3 нм) и форму частиц. Исследования электроповерхностных свойств золей, проведенных с использованием ζ-sizer «Malvern Instruments», показали, что частицы заряжены отрицательно, а абсолютное значение ζ-потенциала составляет 27 мВ.

Таким образом, найдены условия, позволяющие синтезировать агрегативно устойчивые золи молибденовых синей, содержащие отрицательно заряженные сферические наночастицы размером 2-3 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №12-03-90030-Бел-а.

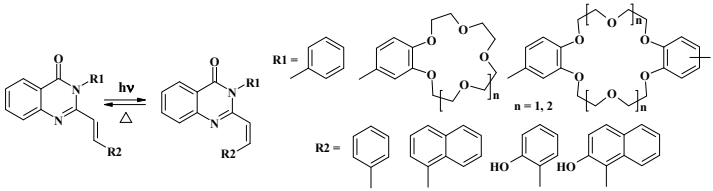
1. Талисманов С.С., Еременко И.Л. Успехи химии, т. 72, №7, 2003

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РН АКТИВНЫХ (Е)-2-СТИРИЛХИНАЗОЛИН-4(3Н)-ОНОВ И ИХ КРАУН-ЭФИРНЫХ АНАЛОГОВ

Ким Г.А., Овчинникова И.Г., Носова Э.В., Русинов Г.Л.
Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: kim-g@ios.uran.ru

Гетероциклические аналоги стильбена обладают ярко выраженными оптическими свойствами. Они способны изменять спектральные характеристики светопоглощения и люминесценции под влиянием внешних факторов, например, температуры, облучения, pH среды. Материалы на их основе находят применение в качестве элементов солнечных батарей, фотопереключателей, модуляторов оптического излучения, светодиодов, приборов для линейной и нелинейной оптики. Краун-содержащие аналоги представляют интерес для создания сенсоров, селективно реагирующих на ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

В настоящей работе представлены сравнительные исследования влияния различных факторов на изменения оптических свойств и фотопереключающей способности новых (*E*)-2-стирилхиназолин-4(3*H*)-онов и их краун-эфирных аналогов (схема).



Сравнительный анализ экспериментальных данных позволил установить взаимосвязь между относительным квантовым выходом, интенсивностью люминесценции, скоростью *E-Z* изомеризации исследуемых соединений и природой растворителя. Введение pH активных функциональных групп в хромофорную систему, при переходе к гидрокси и краун-эфир производным стирилхиназолин-4(3*H*)-она, позволяет существенно влиять на фотохимические и люминесцентные свойства соединений. Обнаружено, что кислотные среды обеспечивают ускорение *E-Z* изомеризации, наоборот, основания приводят к существенному замедлению процесса. Кроме того, в основных средах гидроксипроизводные претерпевают значительные структурные изменения, связанные с таутамерными переходами и переносом протона на кислород кетогруппы пиримидинового цикла, приводя к батохромному сдвигу полос поглощения на 70 нм в область 430 – 480 нм и появления значительной люминесценции в видимой области длин волн $\lambda_{исп}$ 550 – 600 нм. В свою очередь, процессы переноса протона ОН-группы на атом азота C=N фрагмента гетероцикла Z-изомера и таутамерных переходов без доступа света или при нагревании делают *E-Z* изомеризацию обратимой – необходимого условия работы молекулярных переключателей. Введение краун-эфирного фрагмента приводит к ионизации ОН-группы хромофора и широкополосной люминесценции в области 400 нм, которую можно изменять в основных средах в видимую область. Тушение люминесценции в процессе обратимой *E-Z* изомеризации дает дополнительные возможности оптического контроля реагирующей системы. Обнаружено влияние ионов щелочных и щелочноземельных металлов на скорость *E-Z*-изомеризации краун-эфиров. Например, для дибензо-18-краун-6 производного наблюдалось селективное ускорение фотохимического процесса в присутствии ионов натрия в два раза.

Работа поддерживается РФФИ (грант 11-03-00718) и Государственной программой поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-5505.2012.3)

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫХ СТИРИЛХИНОЛИН-МЕРОЦИАНИНОВЫХ ДИАД SQnMC

Ли В.М., Будыка М.Ф.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: vitaliano_1305@mail.ru

Объединение двух стирилхинолиновых (SQ) фрагментов в ковалентно-связанную структуру, в которой сохраняется высокая фотохимическая активность каждого из фрагментов [1], открывает возможность для дизайна полностью фотонных двухадресных молекулярных логических вентилей, выполняющих разнообразные логические операции [2]. Однако в такой симметричной диаде оба фотоактивных фрагмента имеют одинаковые спектры поглощения, вследствие чего невозможно селективно возбудить один из фрагментов, и невозможно спектрально различить некоторые изомеры диады. Эти ограничения можно преодолеть путем введения асимметрии в диаду, например, если проалкилировать один из SQ-фрагментов по хинолиновому атому азота.

С этой целью были синтезированы несимметричные стирилхинолиновые диады SQnMC (n = 3,11), в которых фрагмент 2-(4-оксистирил)хинолина SQ связан метиленовым "мостиком" с фрагментом О-алкилированного мероцианина МС (катиона N-этил-2-стирилхинолиния). Было показано, что эффективность фотоизомеризации SQ-фрагмента диады SQ3MC значительно снижается по сравнению с модельным 2-(4-метоксистирил)хинолином из-за сильного конкурентного процесса переноса энергии с SQ на МС-фрагмент.

При увеличении длины метиленового "мостика" с 3 до 11 атомов углерода наблюдалось увеличение фотоактивности SQ-фрагмента, что можно связать с ослаблением переноса энергии за счет увеличения расстояния между донором (SQ-фрагментом) и акцептором энергии (МС-фрагментом) по сравнению с диадой SQ3MC.

Таким образом, несимметричная стирилхинолиновая диада SQ11MC является более перспективным объектом для моделирования действия двухадресных молекулярных логических вентилей, чем SQ3MC, поскольку для нее сохраняется высокая фотохимическая активность SQ-фрагмента.

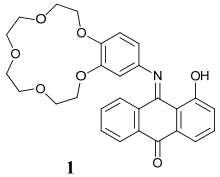
1. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 369-383.
2. *Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М.* // Российские нанотехнологии, 2012. Т. 7. С. 89-95.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ХРОМОФОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ «СЭНДВИЧЕВЫХ» КОМПЛЕКСОВ БЕНЗО-15-КРАУН-5-ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-АНТРАХИНОН-9-ИМИНОВ С ИОНАМИ Sr^{2+} И Ba^{2+}

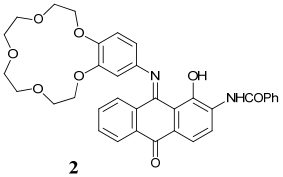
Мартьянов Т.П.[1], Клименко Л.С.[2], Ушаков Е.Н.[1]
[1] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия*
E-mail: martyanov89@yandex.ru

Как известно, краун-эфиры могут образовывать с катионами металлов комплексы разного состава: 1L:1M (L – лиганд, M – катион металла), 1L:2M и 2L:1M. Последние принято называть «сэндвичевыми» комплексами. Константа равновесия $K_{2:1}$ для реакции образования двухлигандного комплекса, LM + L $\rightarrow$ LML, вследствие уменьшения энтропии и частичного заполнения первой координационной сферы катиона в предшествующем комплексе 1:1 должна быть ниже константы равновесия $K_{1:1}$ для реакции L + M $\rightarrow$ LM. Литературные данные по этому вопросу сильно разнятся, но, как правило, $K_{2:1} < K_{1:1}$, либо $K_{2:1} \approx K_{1:1}$ [1].

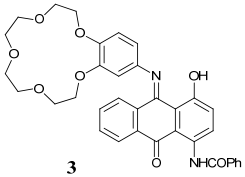
В данной работе фотохимическим путем с высокими выходами были получены новые производные бензо-15-краун-5-эфира, а именно краунсодержащие 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имины, при совместном облучении 4-аминобензо-15-краун-5-эфира и соответствующего фотохромного 1-арилокси-9,10-антрахинона.



1



2



3

Комплексообразование полученных лигандов изучали в ацетонитрильных растворах методом спектрофотометрического титрования (СФТ). Связывание катиона металла гетероатомами краун-эфирного фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы длинноволновой полосы поглощения. Основной причиной наблюдаемых спектральных изменений является смещение таутомерного равновесия «имин-енамин» в сторону иминоформы.

Методом параметрического матричного моделирования данных СФТ были определены константы равновесия $K_{1:1}$ и $K_{2:1}$. Необычным оказалось то, что для комплексов соединений **2** и **3** с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} константы $K_{2:1}$ на порядок выше соответствующих констант $K_{1:1}$, тогда как для имина **1** и незамещенного бензо-15-краун-5-эфира величины $K_{2:1}$ и $K_{1:1}$ близки. В спектрах поглощения «сэндвичей» $(\mathbf{2})_2 \cdot Sr^{2+}$ и $(\mathbf{2})_2 \cdot Ba^{2+}$ наблюдается полоса в области 600 нм, которая отсутствует в спектрах лиганда и комплексов 1:1. Для соединения **3** аналогичная полоса в спектрах «сэндвичей» находится в области 640 нм с меньшими коэффициентами молярного поглощения. В случае имина **1** и незамещенного бензо-15-краун-5-эфира длинноволновая полоса в спектре «сэндвича» отсутствует.

Таким образом, наличие в хромофорном фрагменте бензамидной группы приводит к существенной стабилизации «сэндвичевых» комплексов с ионами Sr^{2+} или Ba^{2+}.

1. *Izatt R. M., Pawlak K., Bradshaw J. S., and Bruening R. L.* // Chem. Rev. 1991. V.91, P. 1721-2085.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ САМОСОБИРАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОПОДОБНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Молчанов В.С., Квятковский А.Л., Филиппова О.Е.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Амфифильные молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) образуют агрегаты в водных растворах, чтобы уменьшить контакт гидрофобных групп с водой. При достаточно длинном хвосте (гидрофобной части) молекулы ПАВ способны образовывать цилиндрические мицеллы, длина которых достигает нескольких десятков микрометров. При высокой концентрации такие мицеллы подобно полимерным цепям переплетаются друг с другом, образуя сетку топологических зацеплений. Таким образом, система приобретает вязкоупругие свойства. Преимущество перед растворами полимеров в том, что молекулы в мицеллах соединены нековалентно и, как результат, длиной и формой мицелл можно легко управлять, изменяя такие параметры, как концентрация ПАВ, соли, температура. При исследовании ионных ПАВ, гидрофильные головки которых заряжены, важным параметров является количество и тип соли в растворе. Ионы соли экранируют отталкивание одноименно заряженных групп на поверхности мицелл и способствуют росту длины мицелл. Если влияние контрионов на свойства растворов цилиндрических мицелл ПАВ изучено в литературе достаточно хорошо, то влияние коионов остается неисследованным. С другой стороны для растворов полиэлектролитов показано, что коионы действительно влияют на конформацию полимерных цепей.

В данной работе исследовали влияние трех солей с разной валентностью положительного иона на реологические свойства растворов катионного ПАВ. Эксперименты проводили на реометре Anton Paar Physica MCR 301.

Получены зависимости вязкости, модуля упругости и времени релаксации в растворах от концентрации солей. Показано, что без соли растворы представляют собой ньютоновские жидкости с вязкостью воды, что указывает на образование сферических или коротких цилиндрических мицелл. При добавлении соли вязкость растет более чем на 4 порядка и растворы приобретают вязкоупругие свойства. Модуль упругости растворов также растет. Выше некоторой концентрации соли вязкость и время релаксации начинают падать, что согласно литературным данным связано с разветвлением мицелл. Обнаружено, что максимальные значения вязкости для раствора данного ПАВ зависит от валентности коиона и растет с ее увеличением. Более того, при невысоких концентрациях соли большей валентности активнее индуцируют рост мицелл и, соответственно, вязкости и модуля упругости растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31358.

ПРОВОДИМОСТЬ ДВУХСЛОЙНОЙ ГРАФЕНОВОЙ НАНОЛЕНТЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Невзорова Ю.В., Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.
Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия
E-mail: nevzorkina@yandex.ru

Рассмотрена задача о влиянии внешнего электрического поля на продольную проводимость двухслойных графеновых нанолент «zig-zag» типа. Для моделирования электронной структуры исследуемого объекта использовалась модель Хюккеля-Хаббарда в рамках метода вторичного квантования [1]. Расчеты показали, что включение нормальной составляющей напряженности электрического поля приводит к резкому падению проводимости ленты в области низких температур. Увеличение амплитуды тангенциальной компоненты поля приводит к небольшому росту проводимости во всем температурном диапазоне. Однако в области низких температур (менее 50 К) этот рост более значителен, что приводит к локальному минимуму в температурной зависимости. Дальнейшее увеличение тангенциальной компоненты поля возвращает систему в исходное состояние [2].

Влияние нормальной компоненты электрического поля выражается в сдвиге уровня Ферми в зону проводимости, в результате чего увеличивается степень вырождения электронных состояний, следовательно, уменьшается число свободных носителей заряда в зоне проводимости, что приводит к уменьшению проводимости.

Периодическое изменение проводимости под влиянием тангенциальной компоненты поля объясняется изменениями в зонной структуре объекта. С увеличением поля меняется ширина запрещенной зоны по периодическому закону. При нулевой ширине запрещенной зоны наблюдаются максимальные значения проводимости. Период колебаний составляет приблизительно E_τ = 46 В/мкм, а амплитуда порядка σ_0 = 0.094253 См/м (проводимость для ширины N=1 гексагон, при температуре 300 К). Таким образом, наблюдается «эффект переключения», проявляющийся в периодическом изменении проводимости с ростом величины напряженности внешнего электрического поля. Обычно этот эффект объясняется структурными переходами в полупроводниках. Но в данном случае он наблюдается на переходе типа «металл-диэлектрик», индуцированном тангенциальной компонентой внешнего электрического поля.

Меняя величину тангенциальной компоненты электрического поля можно управлять проводящими свойствами материала, что может быть использовано при создании новых элементов для микро- и наноэлектроники. Например, эффект переключения электропроводимости двухслойного графена при низких температурах под влиянием внешнего поперечного электрического поля дает возможность использовать его как основу для создания транзистора.

С увеличением ширины ленты влияние электрических полей на проводящие свойства ослабевает, и температурная зависимость проводимости стремится к виду, характерному для графита.

1. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 4: Квантовая статистика. КомКнига, М. (2005). 352 с.
2. *Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.*, ФТТ, т. 49, вып. 1, (2007), с. 183 - 189.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ С ПОМОЩЬЮ ПАРАМЕТРА УПАКОВКИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Невидимов А.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: nevidimovsasha@yandex.ru

Молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) в неполярном растворе способны образовывать объекты самой разнообразной формы — плоские двойные слои, цилиндрические и сферические обратные мицеллы, а также другие структуры. Для предсказания структуры формируемого агрегата обычно [1] используют соотношение геометрических размеров молекулы ПАВ: объём полярной части v, среднюю площадь ПАВ, занимаемую на поверхности мицеллы a_0, длину полярной части молекулы ПАВ l_c. Отношение $P = v/a_0l_c$ называют параметром упаковки молекулы ПАВ. Если $P < 1/3$, то ПАВ в неполярном растворе формирует сферические обратные мицеллы, если P от 1/3 до 1/2, то — цилиндрические обратные мицеллы, если $P > 1/2$, то формируются плоские двойные слои. Эти рассуждения действительны, если в неполярном растворителе нет других молекул, кроме молекул одного ПАВ. Если в системе присутствует вода, то она встраивается в полярное ядро обратных мицелл и изменяет их геометрических характеристики. В результате становится возможным формирование обратных мицелл сферической формы для ПАВ, у которых $P > 1/3$. В неполярном растворителе помимо молекул первого ПАВ может присутствовать не вода, а молекулы второго ПАВ. В этом случае в формировании ядра такой смешанной обратной мицеллы участвуют полярные группы двух видов ПАВ, и геометрические характеристики обратной мицеллы также меняются. В результате два разных ПАВ могут формировать сферическую смешанную обратную мицеллу, даже если для каждого из них $P > 1/3$.

В данной работе исследованы обратные мицеллы, образованные ПАВ, для которого $P > 1/3$. Рассчитано минимальное количество молекул воды, при котором такой ПАВ способен формировать сферические обратные мицеллы. Оказалось, что если использовать формальный математический подход, основанный на сравнении геометрических параметров ПАВ, то достаточно небольшого количества воды (примерно 1 молекула воды в расчёте на 3 молекулы ПАВ). Однако при этом вся вода должна располагаться строго в центре мицеллы и не взаимодействовать с полярными группами ПАВ. Если учитывать химические свойства воды и ПАВ, благодаря которым вода неизбежно будет проникать в объём полярных групп ПАВ, то количество воды должно быть заметно больше (несколько молекул воды на 1 молекулу ПАВ). С помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики это было установлено в настоящей работе. Также здесь рассчитан диапазон отношений количеств двух ПАВ, при котором смешанные безводные обратные мицеллы могут иметь сферическую форму. При этом предполагается, что либо один ПАВ, либо сразу два ПАВ по отдельности не способны образовывать сферические мицеллы без воды.

Компьютерное моделирование проведено с помощью пакета NAMD [2] на вычислительных кластерах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН [3] и Института проблем химической физики РАН [4] с привлечением 64 ядер процессоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ — мой первый грант (проект № 12-03-31496 мол_а).

1. Mitchell D.J., Ninham B.W. Micelles, Vesicles and Microemulsions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1981. V. 77. № 2. P. 601-629.
2. Программа NAMD: www.ks.uiuc.edu/Research/namd
3. Серверы МСЦ РАН: www.jscc.ru
4. Серверы ИПХФ РАН: cc-ipcp.icp.ac.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ С ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Пронкин П.Г., Бычкова А.В., Розенфельд М.А., Татиколов А.С., Коварский А.Л.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: pronkinp@gmail.com

Разработка методик создания устойчивых покрытий из белков на поверхности наночастиц и подходов к исследованию процессов адсорбции белков на наночастицах и оценке функциональных свойств белков на поверхности нанообъектов представляет собой актуальную проблему, имеющую фундаментальное и прикладное значение [1].

Выполнен синтез магнитных наночастиц магнетита (МНЧ) со средним диаметром менее 20 нм и узким распределением по размерам. С использованием свободных радикалов были созданы покрытия из бычьего сывороточного альбумина (БСА) и сывороточного альбумина человека (САЧ) на поверхности МНЧ [2]. Различными физико-химическими методами доказана высокая устойчивость белковых покрытий и сохранение важных функциональных свойств белков в их составе [3 - 5].

Получены данные о доступности белка для флуоресцентных красителей-зондов на поверхности наночастиц. Был использованы полиметиновые красители 3,3'-ди-(гамма-сульфопропил)-4,5,4',5'-дибензо-9-этилтиакарбоцианин-бетаин и 3,3`-ди-(гамма-сульфопропил)-9-метилтиакарбоцианин-бетаина, а так же индолиевый скварилиевый краситель. Взаимодействие этих зондов с белками протекает с высокими константами связывания, приводит к сильным изменениям спектров и многократному росту флуоресценции (в растворе флуоресценция низкая), что благоприятно для изучения систем, содержащих белок [6].

Показано, что сывороточный альбумин в составе покрытия сохраняет свои свойства. С использованием красителей-зондов определена доля адсорбционно-связанного с МНЧ белка (доля связанного белка составляет ~ 30%) и исследована кинетика адсорбции белка на поверхности МНЧ.

На основе данных, полученных на альбумине, планируется разработка подхода к контролю процессов адсорбции различных белков на наночастицах, который будет применен к исследованию белковых покрытий различного состава.

Авторы выражают благодарность Б.И. Шапиро (ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ) и А.А. Ищенко (ИОХ НАН, Украина) за любезно предоставленные красители.

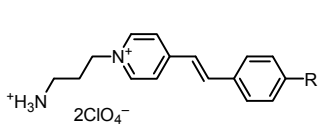
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проекты № 12-03-31452, № 13-03-00863.

1. *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Успехи Химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1026-1050.
2. *Розенфельд М.А., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Леонова В.Б., Ломакин С.М., Макаров Г.Г.* Способ получения белковых покрытий на поверхностях твердых тел, содержащих ионы металлов переменной валентности. Заявка на получение патента РФ № 2011136972, приоритет от 08.09.2011.
3. *Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П., Коварский А.Л.* // Химическая физика. 2010. Т.29. № 6. С.87-91.
4. *Бычкова А.В., Леонова В.Б., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т. IV. № 3 (12). С. 46-51.
5. *Бычкова А.В., Розенфельд М.А., Леонова В.Б., Сорокина О.Н., Ломакин С.М., Коварский А.Л.* // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 1. С. 9-16.
6. *Tatikolov A.S. Costa S.M.B.* // Biophys. Chem. 2004. V. 107. P. 33

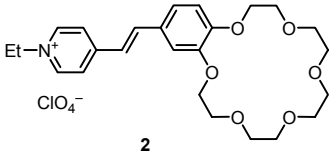
ГЕТЕРОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛПИРИДИНА: ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Савин И.В.[1,2], Сазонов С.К.[2], Ушаков Е.Н.[3], Ведерников А.И.[2], Громов С.П.[2]
[1]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
[2]*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: ivan.savin@phystech.edu

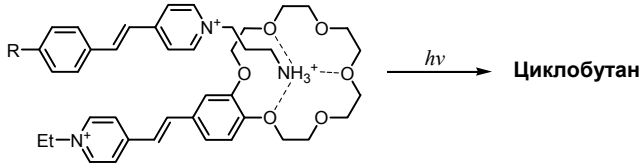
Чтобы выяснить роль электронных факторов в супрамолекулярной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, выполнено детальное фотохимическое исследование аммониопропильных (**1**) и краунсодержащего (**2**) производных стирилпиридина и их гетеродимерных комплексов.



1a–d
R = NO_2 (**a**), H (**b**), OMe (**c**), SMe (**d**)



2



Изучены основные фотофизические и фотохимические свойства соединений **1** и **2** в ацетонитриле: измерены электронные спектры поглощения, определены квантовые выходы прямой и обратной *транс-цис*-фотоизомеризации, измерены спектры и квантовые выходы флуоресценции.

Путем параметрического моделирования спектров поглощения, измеренных при разной степени разбавления эквимолярных растворов соединений **1** и **2** и фиксированной ионной силе, определены константы устойчивости и спектры поглощения гетеродимерных комплексов, образующихся благодаря взаимодействию "ион аммония–макроцикл".

Установлено, что самосборка в гетеродимеры индуцирует стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения производных стирилпиридина. Квантовый выход этой реакции сильно зависит от природы заместителя *R* в аммониопропильном компоненте комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРОДУКТОВ УФ ФОТОЛИЗА ТЯЖЕЛОВОДНОГО ЛЬДА

Свинков Н.В.[1], Игнатов С.К.[1], Разуваев А.Г.[1], Куликов М.Ю.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия*
[2]*Институт прикладной физики РАН, Н.Новгород, Россия*
E-mail: n.v.svinkov@gmail.com

Водный лед в кристаллическом и аморфном состоянии присутствует в больших количествах в верхних слоях атмосферы нашей планеты [1], а также межзвездном пространстве [2]. Под воздействие жесткого ультрафиолетового излучения внутри ледяных частиц интенсивно протекают процессы фотолиза. Скорость и механизм диффузии образовавшихся радикалов внутри льда и на его поверхности определяет вероятность процессов их дальнейшей рекомбинации, а также протекания реакций с другими атомами и молекулами. Процесс фотолиза водного льда изучался ранее при низких температурах (10-30 и 90К) [3-4].

Тяжеловодный лед является разновидностью водного льда и может образовываться при облучении льда потоками нейтронов в космическом пространстве. Продуктами фотолиза тяжеловодного льда являются атомы дейтерия и радикалы OD. Данные об особенностях их диффузии в литературе отсутствуют. Настоящее исследование посвящено изучению особенностей диффузии продуктов фотолиза кристаллического тяжеловодного льда D_2O методом молекулярно-динамического (МД) моделирования в интервале температур 50-150 К.

Модель тяжеловодного льда, состоящая из 10 бислоев гексагонального льда I_h (1800 молекул D_2O), представляла собой параллелепипед размерами 40x39x36 Å с наложенными трехмерными периодическими условиями. Протонное упорядочение соответствовало гексагональному льду XI. Для описания взаимодействия молекул D_2O использовалась модель SPC/HW [5]. В межузельное пространство кристалла были внедрены 20 частиц-продуктов (атомов D или радикалов OD), их начальное расположение выбиралось случайным образом. Потенциалы взаимодействия D и OD с молекулами тяжелой воды были аналогичны использованным в [3]. Система предварительно уравновешивалась в течение 10 пс, после чего проводился МД расчет в течение 0.5 нс с шагом интегрирования 0.25 фс при температурах 50, 75, 100, 125 и 150 К.

Установлено, что диффузия атомов D и радикалов OD определяется колебанием частиц между бислоями и значительно более редкими перескоками через бислой. При температурах ниже 100 К в течение всего времени расчета не удалось зафиксировать перескоки атомов дейтерия. Для более тяжелых радикалов OD перескоки начинают фиксироваться при более высокой температуре – 125 К. Десорбция продуктов фотолиза в этих условиях может проходить только с поверхности ледяных частиц. В интервале от 100 до 150 К при понижении температуры частота перескоков спадает почти экспоненциально. При высоких температурах перескоки облегчаются процессом частичной аморфизации льда. Отсутствие перескоков при низких температурах связано с недостаточной кинетической энергией D и OD и практически полным отсутствием аморфизации. Рассчитанные коэффициенты диффузии радикалов оказываются прямо пропорциональными вероятностям перескоков.

1. *Klán P., Holoubek I.* // Chemosphere. 2002. V. 46. P. 1201-1210
2. *Boogert A., Ehrenfreund P.* Astrophysics of Dust: ASP Conference Series, v. 309. San Francisco: ASP, 2004. 547 p.
3. *S. Andersson* et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 064715.
4. *C. Arasa, S. Andersson* et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 184510.
5. *Grigera J.R.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 8064-8067

МОНОСЛОЙНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОТИОФЕНОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДИКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Сизов А.С.[1,2], Агина Е.В.[1], Бруевич В.В.[2], Паращук Д.Ю.[2], Музафаров А.М.[1], Dago de Leeuw[3], Пономаренко С.А.[1]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия*

[3]*Philips Research Laboratories, Eindhoven, Netherlands*

E-mail: sizov@physics.msu.ru

На сегодняшний день сопряженные олигомеры являются одними из наиболее перспективных классов веществ для органических полевых транзисторов (ОПТ) благодаря высокой подвижности носителей заряда, стабильности в воздушной атмосфере и возможности применения растворных методов для изготовления устройств.[1] К таким методам относятся метод вращающейся подложки, струйная печать и самоорганизация из раствора. Последний позволяет получить монослой органического полупроводника на подложке диэлектрика, что приводит к существенному снижению расхода полупроводникового материала. Такой подход является достаточно эффективным, поскольку показано, что в органическом транзисторе толщина рабочего слоя составляет 3-10 нм, что соответствует 1-2 монослоям. Однако процесс самоорганизации занимает десятки часов, что затрудняет его практическое использование. Метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяет решить эту проблему, поскольку является быстрым и достаточно простым для практического применения.[2]

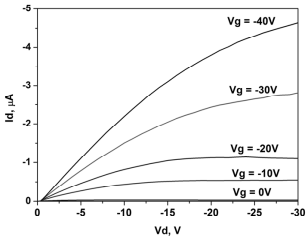


Рис. 1 Выходные характеристики монослойного ОПТ, полученного методом ЛБ

В данной работе впервые были изготовлены ОПТ на основе монохлорсилильного производного квинкетиофена (Cl-Si-Und-5T-Et) и силоксанового димера кватротиофена (D2-Und-4T-Hex) с помощью метода ЛБ. Измеренные выходные и трансферные характеристики типичны (Рис.1) для органических транзисторов, а измеренная дырочная подвижность достигает 1.1×10^{-2} см^2/Вс. Полученные результаты имеют высокую воспроизводимость, что позволяет создавать устройства, состоящие из большого числа транзисторов. Данные транзисторы перспективны для применения в тех приложениях, где необходимы невысокие значения подвижностей, например, в газовых сенсорах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации (грант МК-6878.2013.3), РФФИ (проект № 11-03-01137а) и Минобрнауки РФ (Договор № 11.G34.31.0055).

1. *Minemawari H., Yamada T. et. al.,* Nature, 475, 364 (2011).
2. *Agina E.V., Usov I.A. at. al.,* Langmuir, 28(46), 16186 (2012)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ ОКСИГИДРАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Тарамина Е.В., Кузнецов А.Л.
Челябинский государственный университет,Челябинск, Россия
E-mail: tevcsu@yandex.ru

Предметом исследований является ионно-кластерное взаимодействие в нестабилизированной коллоидной системе магнитного оксигидрата железа, синтезированной соосаждением магнетита из раствора солей двух- и трехвалентного железа. Актуальность исследований магнитных жидкостей связана с их широким применением в современных технологиях, к ним предъявляются требования высокой стабильности и однородности свойств, которые, в свою очередь, определяются микроструктурой. Поэтому главной задачей исследования магнитных жидкостей является выявление особенностей формирующейся ионно-кластерной структурной организации молекул.

Ранее проводимые исследования фокусировали свое внимание на проблеме подбора стабилизатора, коагулянта, полимерных добавок, внешних полей, температуры и прочих факторов, потенциально способных вызвать агрегирование частиц. Но не рассматривали эволюцию самой магнитной жидкости, перед добавлением каких-либо стабилизирующих веществ. Тогда как этот процесс представляет собой сложный, нелинейный, периодический процесс с ярко выраженным стохастическим характером, для изучения которого имеется обширный математический аппарат нелинейной динамики, теории катастроф и теории особенностей Уитни.

В гелевых образцах оксигидратов тяжелых металлов наблюдается сложная система конформерного движения самих макромолекулярных образований и потокового ионно-кластерно-молекулярного движения внутри них [1]. Эволюция многих систем, в том числе и коллоидных, может быть описана системой n обыкновенных дифференциальных уравнений $\frac{d}{dt}\vec{x}(t) = \vec{F}(x,t)$, где $\vec{x}$ – вектор в фазовом пространстве, $\vec{F}$ – векторное поле над этим пространством. Точка фазового пространства задает состояние системы. Приложенный в этой точке вектор указывает скорость изменения состояния. В большей части теории дифференциальных уравнений традиционно основное внимание уделяется малоценным, но трудным для исследования случаям не общего положения. Но если нас интересует не индивидуальная система, а система, зависящая от одного или нескольких параметров, задачу можно упростить, используя метод, развитый Анри Пуанкаре. Рассмотрим точки пересечения траектории с плоскостью, которые соответствуют заданному направлению эволюции. В качестве отображающей плоскости нами принимается графитовый электрод, на котором замыкается ионно-кластерный поток. Ряд экспериментов показывает, что между электродами, помещёнными в систему оксигидрата тяжелого металла, возникает разность потенциалов, вследствие реструктуризации ДЭС в коллоидной системе. На основе получаемых данных фазовые каустики строились как изохроны через определенное время [2]. Анализ фазовой каустики представляет большой интерес, так как ее строением обусловлена структура поверхностной каустики, форма волновых фронтов и, следовательно, границы раздела фаз в коллоидной системе.

Авторы выражают благодарность научному руководителю – профессору, доктору химических наук Сухареву Юрию Ивановичу.

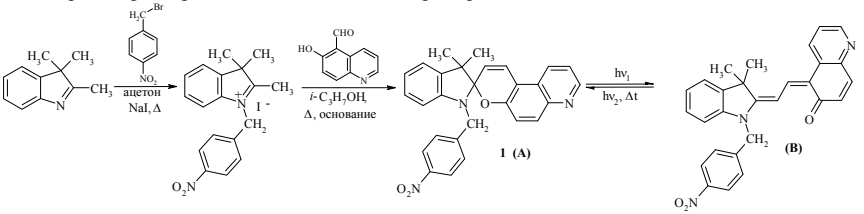
1. *Yuri I. Sucharev*. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD.2010.
2. *Арнольд В.И.* Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотипное. – М.:Едиториал УРСС,2004.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРО[3,3-ДИМЕТИЛ-1-*пара*-НИТРОБЕНЗИЛИНДОЛИНО-2,3′-[3*H*]-ПИРАНО[3,2-*f*]ХИНОЛИНА]

Халанский К.Н., Чепрасов А.С., Лукьянов Б.С.
Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

Спиропираны являются перспективными объектами исследования ввиду возможности их практического применения в качестве фотохромной компоненты в различных светочувствительных материалах [1, 2]. Фотохромные превращения спиропиранов в кристаллическом состоянии и в полимерных матрицах представляют большой интерес, так как они применяются для создания молекулярных систем, которые могут использоваться для записи и хранения информации [3]. Спиропираны, содержащие гетероциклический фрагмент в бензопирановой части молекулы, расширяют синтетические возможности функционализации структуры, варьирования фотохимических характеристик и, следовательно, перспективы практического применения.

В продолжение исследований, давно ведущихся в нашей лаборатории [4], был синтезирован фотохромный индолиновый спиропиран **1**.



Строение полученного соединения **1** установлено с помощью элементного анализа, методами ЯМР ^{1}H и ИК спектроскопии. Также были проведены фотохимические исследования полученного спиропирана **1** в разных растворителях.

Этанол			Ацетонитрил		
λ^A_{max}, нм	$\varepsilon(\lambda^A_{max})$, $M^{-1}см^{-1}$	λ^B_{max}, нм	λ^A_{max}, нм	$\varepsilon(\lambda^A_{max})$, $M^{-1}см^{-1}$	λ^B_{max}, нм
248	57510	560-570	247	52230	540-570
278	18240		280	16280	
350	4770		347	4000	
362 (пл)	4140		360 (пл)	3440	

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 13-03-00631.

1. Andréasson J., Straight S. D., Kodis G., Park C.-D., Hambourger M., Gervaldo M., Albinsson B., Moore T. A., Moore A. L., Gust D. All-Photonic Molecular Half-Adder. // Journal of the American Chemical Society**.** - 2006. - V. 128. - N 50. - P. 16259-16265.
2. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. Nanoparticle-induced transition from positive to negative photochromism. // Inorganica Chimica Acta. - 2007. - N 360. - P. 938-944.
3. Dvornikov A. S., Malkin J., Rentzepis P. M. Spectroscopy and kinetics of photochromic materials for 3D optical memory devices. // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - V. 98. - N 27. - P. 6746-6752.
4. Халанский К. Н., Алексеенко Ю. С., Лукьянов Б. С., Безуглый С. О. Фото- и термохромные спираны. 28. Фотохромные индолиноспиропираны на основе 6-гидроксихинолин-5-альдегида. // Научная мысль Кавказа. – 2006. - № 14. – С. 239-244.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ СТАТИНОВ

Шлотгауэр А.А., Поляков Н.Э., Лёшина Т.В.
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: schlotgauer_a@mail.ru

Супрамолекулярные комплексы лекарственных препаратов в настоящее время широко используются для адресной доставки лекарств, улучшения их растворимости, биодоступности и стабильности. По количеству научных публикаций и темпам роста эта область уже опережает разработку и исследование новых лекарственных соединений. Это связано, прежде всего, с возможностью более быстрого и дешевого получения новых лекарственных средств повышенной эффективности по сравнению с исходными. Этот подход представляется особенно эффективным и перспективным для малорастворимых лекарственных соединений с негативными побочными эффектами, каковыми, например, являются холестеринснижающие препараты - статины. В частности, данный эффект был продемонстрирован на примере комплекса симвастатина (СС) с природным гликозидом - глицирризиновой кислотой (ГК). Особенность ГК заключается в том, что ее молекулы образуют различные агрегаты в водных растворах (димеры, тетрамеры, мицеллы), с которыми гидрофобные молекулы лекарств образуют прочные комплексы.

В настоящей работе изучено взаимодействие ГК с двумя другими статинами: аторвастатином (АС) и розувастатином (РС) с помощью методов ЯМР спектроскопии. Отличие этих статинов от СС состоит в том, что они не содержат лактонового кольца и в терапии применяются в виде кальциевой соли. Анализ ЯМР спектров АС и РС в водно-спиртовых растворах, показал уширение протонов статинов в присутствии ГК, которое обусловлено реакцией обмена между анионами двух кислот: АС и ГК. Полученная в результате этой реакции кальциевая соль ГК нерастворима в воде и выпадает в осадок. Образование комплексов возможно только в присутствии избытка ГК в растворе. Действительно, в этом случае наблюдается уширение ароматических протонов статинов и заметное сокращение времен спин-спиновой релаксации протонов T_2, характерное для комплексов включения. Уменьшение времен релаксации на 20-30% в присутствие 1 мМ ГК (с 800 до 580 мсек для ароматических протонов, измеренное методом ЯМР) является характерным масштабом изменений для протонов в комплексах. В тоже время значительное снижение времени релаксации при концентрации ГК равной 4 мМ (T_2 ~ 70 мсек) указывает на образование мицелл ГК и проникновение статинов внутрь мицеллы.

Работа поддержана Приоритетной Программой Президиума РАН № 5.6.5.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

ЛИНЕЙНЫЕ И РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОТИОФЕНЫ: СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ В БЛОКЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Агина Е.В., Борщев О.В., Щербина М.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: werdas@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой органической электроники является создание новых высокостабильных полимерных материалов, обладающих амбиполярной проводимостью и способных формировать активные полупроводящие слои с оптимальной морфологией для эффективной генерации и транспорта зарядов. Линейные и разветвленные карбосилан-силоксаны, содержащие в своем составе как исключительно протонированные (полупроводимость p-типа), так и фторированные (полупроводимость n-типа) олиготиофеновые фрагменты (рис.1) потенциально перспективны как для органической фотовольтаики, так и для монослойной электроники.

Цель данной работы заключалась в исследовании фазового состояния и структуры вышеупомянутых соединений в блоке, а также их пленкообразующих свойств, структуры и морфологии тонких, в т.ч. мономолекулярных пленок.

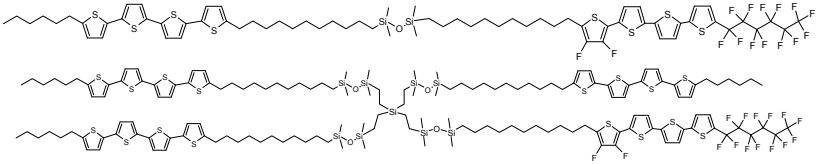


Рисунок 1 – Химическое строение объектов исследования

Фазовое состояние объектов исследования в блоке было изучено методами поляризационной-оптической микроскопии, ДСК, а также рентгеновского рассеяния в малых и больших углах. Термогравиметрический анализ подтвердил высокую стабильность данных соединений в атмосферных условиях. Было обнаружено, что системы, содержащие в своем составе одновременно протонированные и фторированные олиготиофеновые заместители, демонстрируют существенно более богатый полиморфизм по сравнению с соединениями, содержащими только протонированные олиготиофены, за счет присущей им микросегрегации, являясь при этом кристаллическими при комнатной температуре. Фотофизические исследования показали, что введение атома фтора в состав молекулы не оказывает значимого влияния на ширину зоны поглощения и его максимум.

Исследования поведения синтезированных соединений в тонких пленках были проведены методами Ленгмюра с использованием микроскопии Брюстера на поверхности воды, а также методами рентгеновского отражения, атомно-силовой и поляризационно-оптической микроскопии на кремниевых субстратах (перенос пленок осуществляли методом Ленгмюра-Блоджетт). Было обнаружено, что все исследованные соединения образуют устойчивые пленки, вынужденно кристаллизующиеся на поверхности воды, которые могут быть перенесены на кремниевый субстрат. В то же время показано, что введение атомов фтора в состав синтезированных молекул приводит к формированию более однородных пленок, имеющих больший коэффициент переноса на субстрат, однако, остающихся при этом кристаллическими.

Полученные данные свидетельствуют о большой перспективности синтезированных соединений в качестве активного слоя в монослойных приложениях органической электроники, таких, например, как амбиполярные транзисторы. Электрические исследования представленных систем проводятся в настоящее время

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-6878.2013.3), РФФИ (проект № 11-03-01137а) и Минобрнауки РФ (Договор № 11.G34.31.0055).

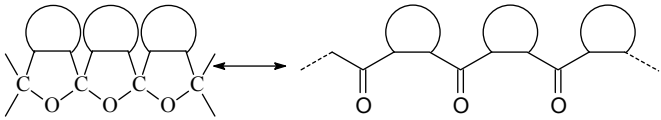
СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОМОНОМЕРОВ С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kirill-alpherov@yandex.ru

В реакцию чередующейся сополимеризации с монооксидом углерода (CO) могут вступать соединения различных классов: линейные α-олефины, стирол и его производные, циклические олефины и диены, сомономеры с удаленными от двойной связи функциональными группами [1, 2]. Синтез сополимеров с CO обычно проводят в присутствии гомогенных каталитических систем на основе комплексов Pd(II) с бидентатными лигандами в среде полярных растворителей (спирты, CH_2Cl_2, $CHCl_3$. ТГФ и др.).

В настоящей работе были изучены реакции с участием CO и циклических сомономеров (норборнен, 5-винил-2-норборнен, дициклопентадиен). В отличие от ранее проведенных исследований использовался нанесенный палладиевый катализатор ([Pd(bipy)$(TsO)_2$]/ПОК, bipy – 2,2'-бипиридин, ПОК – чередующийся сополимер CO с этиленом) в сочетании со слабополярной средой (толуол). В систему также вводили *n*-бензохинон и метанол.

Анализ продуктов реакций с участием двух (CO, этилен) или трех (CO, этилен, циклический сомономер) сомономеров методами эксклюзионной хроматографии и ЯМР-спектроскопии показал, что они представляют собой соолигомеры (M_n < 2000), содержащие спирокетальные структуры, которые трансформируются в кетонные при растворении в CCl_4. Независимо от природы циклического сомономера добавление этилена в реакцию не сопровождалось встраиванием его в полимерную цепь.



полиспирокеталь поликетон

Сравнение данных, полученных с использованием гомогенных и нанесенных катализаторов, позволило заключить, что применение последних позволяет повысить выход (в расчете на 1 г Pd) и молекулярную массу продукта.

1. *Bianchini C., Meli A.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 225. № 1-2. P. 35-66.
2. *Белов Г. П., Новикова Е. В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292-319.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДОМ И НИКЕЛЕМ

Анисимов Ю.А., Грехова О.Б., Анисимов Ю.Н.
Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, Одесса, Украина
E-mail: vant-hoff@mail.ru

Изучены свойства наполненных композитов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и ненасыщенной олигоэфирной смолы – полигликольмалеинатфталата (ПГМФ), а также олигоэфиракрилатов (ОЭА): триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) и дитриэтиленгликоль-фталатдиметакрилата (МГФ-9). В качестве наполнителя использовали технический углерод (сажу) ПМ-100, коллоидный графит марки С-1 и порошок никеля карбонильного (ПНК). Отверждение проводили при температуре 20^0С с использованием смесей композитов:

I. ОЭА и ПГМФ с использованием отверждающей системы пероксид кумола (ПК) – диацетилацетонат кобальта (ДАК);

II,III. ОЭА и ЭД-20 с использованием той же отверждающей системы и полиэтиленполиамина (ПЭПА) при содержании 15% по отношению к смоле ЭД-20;

IV. ОЭА и ПГМФ с использованием эффективной отверждающей системы гидропероксид кумола (ГПК) – ДАК.

Композиты I и II отверждали с наполнителем ПНК, а композиты III и IV отверждали с техническим углеродом и графитом. Для композитов I – IV измерили следующие величины: удельную электрическую проводимость σ ($См \cdot м^{-1}$), напряжение сжатия $\sigma_{сж}$ (МПа) и ударную вязкость $\sigma_{уд}$ ($кДж \cdot м^{-2}$).

Построена зависимость электрической проводимости наполненных композиционных материалов от объёмного содержания наполнителя (φ) в координатах $lg\sigma = f(\varphi)$. Показано, что эта зависимость имеет нелинейный характер. Определена критическая концентрация наполнителя (порог перколяции φ_c), при которой возникает проводимость по фазе наполнителя. При увеличении $\varphi > \varphi_c$ наблюдается возрастание электрической проводимости. При дальнейшем увеличении φ до $\varphi = F$ (где F – коэффициент плотности упаковки) достигается предельное наполнение, и композиция характеризуется максимальной электрической проводимостью σ_m. Полученные экспериментальные данные зависимости $lg\sigma = f(\varphi)$ показывают наличие трёх участков как для композиций, наполненных никелем, так и для композиций, наполненных технической сажей и графитом. В случае композитов, наполненных никелем (I и II), порог перколяции φ_c достигается при объёмном содержании ПНК 0.50 – 0.56, что существенно выше аналогичной величины для композитов, наполненных углеродом (III и IV), для которых φ_c = 0.15 – 0.25. Проведены теоретические расчёты электропроводности изученных композитов на основе перколяционной модели, и установлена удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными.

Максимальными физико-механическими характеристиками ($\sigma_{сж}$ и $\sigma_{уд}$) обладают композиты, наполненные никелем (I и II). Для композитов на основе ОЭА-ПГМФ наибольшие величины $\sigma_{сж}$ достигаются при наполнении никелем на 0.75 – 0.78 об. доли. Для этих же композитов характерны большие абсолютные величины $\sigma_{уд}$ (24–30 $кДж \cdot м^{-2}$), что соответствует параметрам ударопрочных полимерных материалов. Композиты, наполненные углеродом (III и IV) обладают несколько меньшими прочностными характеристиками ($\sigma_{уд}$=16–20 $кДж \cdot м^{-2}$), однако эти величины также соответствуют параметрам ударопрочных полимерных материалов. Определены оптимальные составы ударопрочных наполненных композитов на основе олигомер-олигомерных связующих.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Арбузов А.А.[1], Мурадян В.Е.[1], Соколов Е.А.[2], Бабенко С.Д.[2]
[1] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Филиал института энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: arbuzov@icp.ac.ru

В работе исследовано влияние малослойного оксида графена (ОГ), функционализированного аминами, на диэлектрические свойства эпоксиаминных композитов. Для модифицирования ОГ использовали следующие аминные соединения: гидразин-гидрат (ОГГ), этилендиамин (ОГЕ), диэтилентриамин (ОГД), триэтилентетрамин (ОГТ) и октадециламин (ОГО). Полученные продукты были охарактеризованы ИК- и КР-спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализом. Функционализация ОГ аминами позволила получить равномерно диспергированный эпоксидный композит с концентрацией наполнителя более 1.5 мас.%. Максимальная концентрация функционализированного ОГ в композите была ограничена вязкостью, при которой еще было возможно изготовление композита.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) ε' и ε" в полимерных композитах формируются дипольной и межфазной поляризацией и проводимостью наполнителя. Полученные зависимости КДП на частоте 2.9 ГГц эпоксидных композитов от содержания наполнителя делятся на три группы. В первую группу входит ОГГ (продукт восстановления ОГ) со значениями ε' и ε" (при 1.5 мас.% наполнителя) выше, чем у других групп. Во вторую группу входят ОГ, функционализированные аминами ОГЕ, ОГД, ОГТ с максимальным содержанием 4 мас.% в композите и высокими значениями ε". В третью группу – ОГО с максимальным содержанием наполнителя 12 мас.% и относительно низкими значениями ε' и ε". КДП на частоте 1.7 ГГц аналогичны диэлектрическим характеристикам на частоте 2.9 ГГц. Реальная часть диэлектрической проницаемости меняется слабо, в пределах ~5-20% в зависимости от состава наполнителя. Наибольшие изменения наблюдаются в мнимой части диэлектрической проницаемости композита (увеличение почти в 1.5 раза) с наполнителем ОГО.

Меньшие значения диэлектрической проницаемости композита с добавками ОГ функционализированного аминами для сравнимых концентраций с ОГГ можно объяснить следующими причинами. Во-первых, уменьшением удельного содержания графеновой составляющей в аминных продуктах. Во-вторых – привитые к графеновой плоскости функциональные группы препятствуют образованию, как агломератов, так и проводящих цепочек, что приводит к снижению проводимости наполнителя и вызывает снижение ε' и ε" [1]. Показано, что функционализация ОГ аминами позволяет получать эпоксидные композиты с тангенсом угла диэлектрических потерь $tg\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ равным 0.8-1.5, в отличии от восстановленного наполнителя ОГГ с $tg\delta = 0.34$. Отметим, что в работе [2] композит из бутадиен-акрилонитрильного каучука и термически восстановленного ОГ на частоте 4 ГГц и концентрации наполнителя 2 мас.% показывает значение $tg\delta = 0.2$ ($\varepsilon' \approx 5.5$) и только при концентрации наполнителя в 10 мас.% $tg\delta = 0.43$ при $\varepsilon' \approx 8.7$.

1. *Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 2. С. 83-87.
2. *Singh V.K., Shukla A., Patra M.K., Saini L., Jani R.K., Vadera S.R., Kumar N.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 2202-2208.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОПЦ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Баскаков А.А.[1], Потеряева З.А.[2], Николаев А.Ю.[3]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: artem.baskakov@gmail.com

Полиакрилонитрил является важнейшим прекурсором для получения углеродных волокон. При его нагревании в полимерной цепи происходят химические превращения, приводящие к изменению строения основной. Управлять термическим поведением ПАН можно различными способами, включая введение малых добавок сомономеров в полимерную цепь. Однако использование классической радикальной полимеризации в этом случае приводит к образованию композиционно-неоднородных сополимеров. Для решения этой проблемы можно использовать псевдоживую радикальную полимеризацию.

Одним из методов получения узкодисперсных сополимеров различной молекулярной массы и строения является псевдоживая радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения – фрагментации. При правильном подборе ОПЦ-агента становится возможным проводить управляемую гомо- и сополимеризацию большинства мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, в условиях не отличающихся от условий классической радикальной полимеризации.

В настоящей работе представлены результаты исследования возможностей синтеза узкодисперсных сополимеров акрилонитрила в присутствии малых (2 – 10 об. %) добавок мономеров винилового ряда (*н*- и *трет*-бутилакрилата, метилакрилата и стирола) с использованием тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ) в растворе ДМСО и изучения их термического поведения.

Показано, что сополимеризация перечисленных выше мономерных пар протекает по псевдоживому механизму, о чем свидетельствуют линейный рост среднечисловой молекулярной массы сополимеров с повышением конверсии, а также снижение значений коэффициента полидисперсности продуктов относительно продуктов классической радикальной сополимеризации. Чем выше доля сомономера в смеси, тем лучше осуществляется контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров.

Термическое поведение сополимеров в инертной атмосфере и на воздухе исследовано методом ДСК. В инертной атмосфере для метил и н-бутилакрилатов, используемых в качестве сомономеров, увеличение доли акрилата приводит к смещению кривых ДСК в область более высоких температур, их уширению и уменьшению экзотермичности пика, отвечающего процессам циклизации. В случае *трет*-бутилакрилата вид кривых резко отличается: в области ~200°C наблюдается эндотермический пик, отвечающий отщеплению изобутилена, а затем в области ~250°C широкий экзотермический пик, отвечающий процессам циклизации. При прогреве сополимеров на воздухе кривые ДСК уширяются и смещаются в область более высоких температур с сохранением выше описанных тенденций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00640).

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Борисова О.В.[1], Заремский М.Ю.[1], Billon L.[2], Stepanek P.[3], Bakaeva Z.[3], Борисов О.В.[2]
[1] *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France*
[3] *Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Praha, Czech Republic*
E-mail: Borisovaolya@yandex.ru

Амфифильные сополимеры вызывают большой интерес, в первую очередь, способностью к самоорганизации в водных растворах за счет того, что содержат гидрофильную и гидрофобную части. Методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют получать такие сополимеры не только с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, но и с контролируемой последовательностью звеньев.

В данной работе получены и охарактеризованы ди- и триблок-градиентные сополимеры стирола с акриловой кислотой, состоящие из гидрофильного блока полиакриловой кислоты и гидрофильно-гидрофобного блока, представляющего собой градиентный сополимер стирола с акриловой кислотой.

Контролируемый синтез сополимеров проводили методом псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования. Для контроля цепи использовали бинарную систему инициатор – алкоксиамин / нитроксил–SG1. На первой стадии процесса проводили полимеризацию акриловой кислоты, на второй стадии, не выделяя промежуточный продукт, добавляли стирол, используя непрерывный и полунепрерывный способы. При исследовании блок-сополимеризации под действием макроинциатора − аддукта полиакриловой кислоты и SG1 обнаружено сильное проявление эффекта избирательной сорбции, что приводит к существенному изменению констант сополимеризации стирола и акриловой кислоты, и обеспечивает градиентное строение второго блока сополимеров, в котором доля стирола постепенно увеличивается к концам цепи.

Поведение полученных сополимеров в водном растворе изучено методами динамического светорассеяния и малоуглового нейтронного рассеяния при различной ионной силе и pH раствора. Показано, что в растворе образуются сферические или цветкообразные в зависимости от строения блок-сополимера полидисперсные мицеллы, гидродинамический радиус которых растет с уменьшением pH или увеличением ионной силы раствора. В полуразбавленном растворе триблок-сополимеров наблюдается обратимый переход золь-гель при изменении pH раствора.

Показано, что интересной отличительной особенностью градиентных сополимеров такого строения по сравнению с классическими амфифильными блок-сополимерами того же состава является принципиальная способность образовывать «живые» мицеллы, т.е. существовать в агрегированной форме или в форме отдельных цепей, а также обратимо изменять агрегационное число в зависимости от величины pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00640) и Conseil régional d'Aquitaine)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ

Борисов Г.В., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г.
Национальный исследовательский томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: Borisov_Georgy@mail.ru

Дициклопентадиен – один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза, содержание которого в разных фракциях составляет до 50 %. Полимер, получаемый на его основе, является хорошим конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование, которое является трудоемким и длительным процессом. Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является его полимеризация в растворе толуола в турбулентном реакторе вытеснения.

Полимеризация в таком реакторе включает стадии равновесного образования комплексов каталитической системы, активной частицы, а также роста цепи. Образование полимера происходит путем передачи цепи на мономер или катализатор [1]. Математические модели составляли для изотермического и адиабатического реакторов, которые включают уравнения материального и теплового баланса.

Основным критерием качества полимера являются его молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, которые находятся в прямой зависимости от скорости образования активных центров, образующимися под действием каталитического комплекса и достижения стационарного состояния системы. Зависимости количества образующихся активных центров от длины реактора показаны на рис. 1.

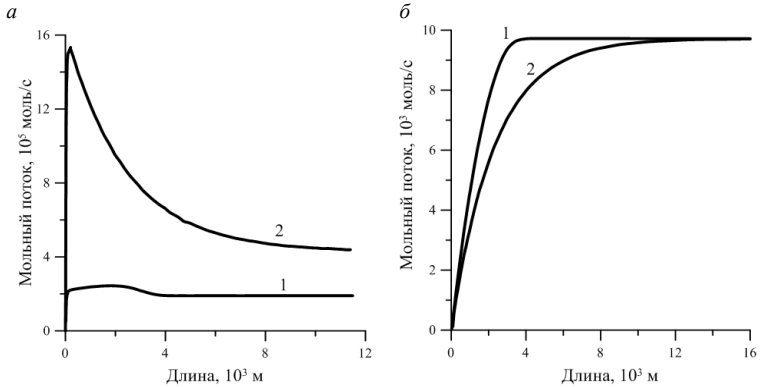


Рис 1. Кинетическая кривая образования первоначальных активных центров *(а)* и растущих активных центров *(б)* в изотермическом (1) и адиабатическом (2) реакторах.

Анализ математической моделей показал, что в изотермическом реакторе стационарное состояние достигается быстрее, чем в адиабатическом (при равных концентрациях и расходе мономера), следовательно, молекулярно-массовое распределение полученного в этом реакторе полимера будет уже, в то время как средняя молекулярная масса полимера в таких аппаратах будет одинаковой. Таким образом, применение изотермического реактора вытеснения, является наиболее приемлемым решением для полимеризации дициклопентадиена.

1. *Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И.* // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 3. С. 137–140.

САМОДИФФУЗИЯ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Кулагина Т.П.[1], Варакина В.А.[1,2], Карнаух Г.Е.[1], Смирнов Л.П.[1], Кузина А.Н.[1]
[1] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2] *Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
E-mail: varakina88rudn@yandex.ru

На основе развитого ранее общего теоретического подхода [1, 2] в работе исследованы зависимости сигналов диффузионного затухания ЯМР и коэффициента самодиффузии D в линейных гибкоцепных полимерах с различной средней молекулярной массой M_w в широком температурном интервале. Получена корреляционная функция $k(t)$, которая позволяет учитывать как тепловые молекулярные движения, так и изменение топологической структуры при увеличении средней молекулярной массы полимеров M_w. Моделирование диффузионного затухания стимулированного эха проведено с помощью теории [2] для цепей с различной длиной N_0 (N_0 выражено в количестве длин статистических сегментов с массой m_s, N_0 $m_s = M_w$) при различных значениях времени корреляции молекулярных движений τ_c, которые связаны с температурой законом Аррениуса. Теория [2] и сравнение с экспериментами показали, что для коротких цепей в отсутствие физической сетки зацеплений при любой температуре зависимость $D(N_0)$ является линейной. С ростом N_0 образуется квазисетка зацеплений, зависимость $D(N_0)$ становится нелинейной и качественно соответствует зависимости времени спин-спиновой релаксации $T_2(N_0)$ [2]. На рисунке 1 представлена зависимость D от средней длины полимерной цепи N_0 в высокотемпературном случае. Полученные результаты качественно соответствуют экспериментальным [3].

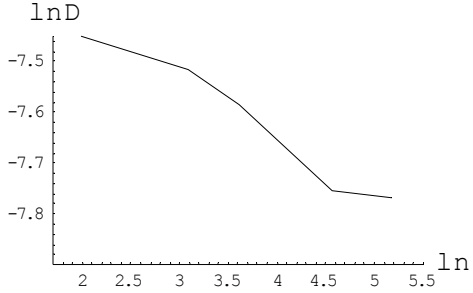


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии D от средней длины полимерной цепи при $\tau_c = 10^{-4}$.

1. *Кулагина Т.П., Кузина А.Н., Смирнов Л.П.* // Докл. Акад. Наук. 2011. Т. 436. № 6. С. 788–792.
2. *Кулагина Т.П., Варакина В.А., Кузина А.Н.* // Докл. Акад. Наук. 2012. Т. 444. № 3. С. 1–5.
3. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. КГУ, 1987.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Васенева И.Н., Ситников П.А., Белых А.Г., Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Демин В.М.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: irina-vaseneva@rambler.ru

Актуальность работы определяется неослабевающим интересом к новым композиционным материалам. Традиционные материалы на основе эпоксидных полимеров уже не всегда или не вполне отвечают потребительским свойствам инженерной практики. В последнее время наблюдается усиление интереса к природным наноструктурированным модифицирующим компонентам для эпоксидных композиций. Использование таких модификаторов на основе биополимеров дает возможность придания композитам способности разлагаться под действием окружающей среды и получения биоутилизируемых материалов.

Целью работы является разработка основ получения биоразлагаемого полимерного композиционного материала с высокими физико-механическими характеристиками.

В работе исследован полимерный композиционный материал на основе эпоксидианового олигомера (ЭД-20), *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида (i-МТГФА), а в качестве модифицирующих добавок выбраны микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), диальдегидцеллюлоза (ДАЦ), этилцеллюлоза (Cell-O-C_2H_5), гидроксиэтилцеллюлоза (Cell-O-$(CH_2CH_2O)_nH$), аминобутилцеллюлоза (Cell-NH-But), меркаптоцеллюлоза (Cell-SH) и тозилатцеллюлоза (Cell-O-$S(O)_2$-Ar).

Изучение процессов, протекающих при синтезе полимерного композиционного материала на основе эпоксидного олигомера и производных целлюлозы, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что карбоксиметилцеллюлоза, диальдегидцеллюлоза, аминобутилцеллюлоза, меркаптоцеллюлоза и тозилатцеллюлоза вступают в реакцию с *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом и образуют химические связи с эпоксидным полимером.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована микроструктура полученного композита и установлено, что материал разлагается под воздействием ферментов.

Введение в композиционный материал карбоксиметилцеллюлозы, диальдегидцеллюлозы, аминобутилцеллюлозы, меркаптоцеллюлозы и тозилатцеллюлозы приводит к повышению прочностных характеристик и теплостойкости материала (прочность на изгиб увеличивается на 10-15 %, температура стеклования возрастает на 20-25 %).

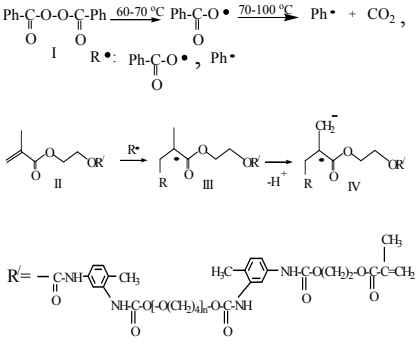
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН № 3, проект 12 – Т – 3 – 1026 «Функционализация биополимеров химическими и физико-химическими методами для создания новых композиционных материалов»

1. *Васенева И. Н., Ситников П. А., Щербакова Т.П., Удоратина Е. В., Кучин А.В.* // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений. Всероссийская молодежная конференция.- Уфа 2012. С.7.
2. *Торлопов М.А.* // Известия Коми научного центра УрО РАН. Выпуск 3(7). Сыктывкар, 2011.С. 23-26.

КОНКУРИРУЮЩЕЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ И РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОУРЕТАНДИМЕТАКРИЛАТА

Васильева С.Ю., Насакин О.Е.
Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова, Чебоксары, Россия
E-mail: vasiljeva75@yandex.ru

Нами предлагается новая схема полимеризации олигоуретандиметакрилата (ОУДМ) (M^+=1256 по спектру МАЛДИ), протекающая в присутствии перекиси бензоила при 75-100°С. На начальном этапе идет распад перекиси бензоила и присоединение радикалов по непредельной связи молекул ОУДМ.



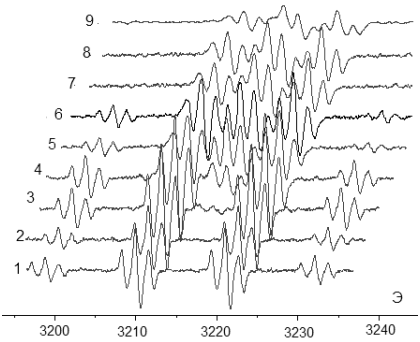


Рис. ЭПР-спектр полимеризации ОУДМ при различных температурах: 1- 75, 2 -82, 3 -86, 4 – 90, 5 – 95, 6 – 100, 7- 105, 8-110, 9-115 °С.

При температуре полимеризации ОУДМ 75°С по данным ЭПР протекает неописанный ранее процесс – полимеризация за счет подвижности протонов метильной группы (по типу «гиперконьюгации») с образованием анион-радикала IV. Вероятно, протон метильной группы при радикальном центре присоединяется к кислороду карбонила уретанового фрагмента соседней макромолекулы ОУДМ, с образованием σ-связи между олигомерами – за счет нуклеофильного присоединения к углероду карбонила с образованием **гидроксиамина IV**. В сохраняющимся радикальном центре мультиплетность в ЭПР спектре изменяется на триплет триплетов с сохранением всех прочих его параметров (констант сверхтонкого взаимодействия и величина g-фактора**).** На рис. приведены спектры ЭПР снятые при последовательном увеличении температуры реакции от 70 до 110°С.При дальнейшем повышении температуры тот же метил теряет еще один протон, образуя еще одну новую σ-связь, а в ЭПР спектре появляется дублет дублетов. При повышении температуры и достаточной длительности процесса становится возможным и конкурирующее радикальное присоединение к доступной «экзо» кратной связи другого олигомера, что подтверждается наложением на спектр (см рис.) фонового квадруплета триплетов.

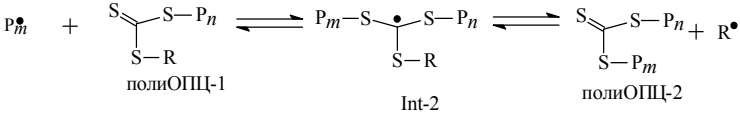
УПРАВЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЕМ ТРИТИОКАРБОНАТНОЙ ГРУППЫ В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В УСЛОВИЯХ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Вишневецкий Д.В.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E–mail: rickashet@yandex.ru

В последние годы для проведения контролируемого синтеза линейных блок-сополимеров активно используют псевдоживую радикальную полимеризацию. Одним из методов псевдоживых процессов, наиболее удобных и легко осуществимых для широкого круга мономеров, является полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (**ОПЦ**) с участием серосодержащих соединений общей формулы Z–C(=S)–S–R, где Z и R – стабилизирующая и уходящая группы соответственно. Ранее мы показали, что в ходе синтеза положение тритиокарбонатной (–S–C(=S)–S–) группы в полимерной цепи может быть различным. Однако детального исследования механизма образования макромолекул с использованием симметричных бифункциональных ОПЦ-агентов не проводили.

С этой целью в настоящей работе мы изучили влияние природы мономера и уходящей группы в симметричном тритиокарбонате и условий проведения синтеза на положение тритиокарбонатной группы в полимерной цепи.

Изучен механизм образования полимерной цепи при полимеризации мономеров винилового ряда: стирола, 4-винилпиридина, *н*-бутилакрилата и *трет*-бутилакрилата в присутствии симметричных тритиокарбонатов (R–S–C(=S)–S–R) с различными "уходящими" группами R. Установлено, что положение тритиокарбонатного фрагмента в макромолекуле зависит от природы как мономера, так и заместителя R в тритиокарбонате. Центральную роль в определении направления роста полимерной цепи играет соотношение вероятностей фрагментации интермедиата Int-2 в сторону образования полиОПЦ-1 и полиОПЦ-2:



Это, в свою очередь, зависит от стерической энергии соответствующих компонентов данного равновесия.

Варьируя строение уходящей группы в составе исходного ОПЦ-агента, а также условия синтеза можно целенаправленно направлять полимеризацию в сторону образования той или иной структуры (симметричной, концевой и асимметричной) относительно тритиокарбонатной группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекта 11-03-00640-а).

СОПОЛИЭФИРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ *п*-ОБК

Хасбулатова З.С., Гумашвили И.Р.
Чеченский государственный педагогический институт, Грозный, Россия
E-mail: *hasbulatova@list.ru*

Для придания полимерным материалам определенных, заранее заданных качеств, в последнее время часто используется химическая или физическая модификации уже существующих полимеров. В зависимости от поставленной цели одному из этих методов модификации может быть отдано предпочтение.

Представляло интерес повышение огнезащищености некоторых термостойких конструкционных полиэфиров химической модификацией последних.

В этом направлении нами предприняты попытки химически модифицировать некоторые ароматические полиэфиры, а в качестве таких модификаторов использовать галоидпроизводные *п*-оксибензойной кислоты.

В последнее время при синтезе термостойких полимеров широко применяется *п*-оксибензойная (*п*-ОБК) и ее производные. Полимеры, полученные на ее основе, характеризуются высокими значениями термических и диэлектрических характеристик. Введение галогена в молекулу *п*-ОБК повышает ее огнезащищенность. Поэтому использовано бромпроизводное данной кислоты в качестве сомономеров при синтезе полиэфиров.

Бромирование *п*-оксибензойной кислоты проводилось молекулярным бромом, который вводится в реакционную среду в жидком виде. Температура плавления полученного продукта согласуется с данными, имеющимися в литературе. Структура 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты подтверждена существующими способами.

В силу своей невысокой химической активности, использование эффективно в поликонденсации полученной 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты, не представлялось возможным. В связи с этим нами получен хлорангидрид данной кислоты нагреванием исходной 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты в избытке хлористого тионила ($SOCl_2$), используя в качестве катализатора диметилформамид. Структура хлорангидрида 3,5-дибром-*п*-оксибен-зойной кислоты подтверждена данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

С использованием полученного хлорангидрида 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты методом высокотемпературной поликонденсации получены некоторые сополиэфиры и изучены закономерности их получения

Нами синтезированы модицированные сополиэфиры на основе дифенилолпропана и смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (1:1) с 10% содержанием хлорангидрида 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты и исследованы их свойства.

Так как полимеры на основе *п*-оксибензойной кислоты относятся к высококристаллическим полимерным материалам, синтезированные сополиэфиры на основе хлорангидрида 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты должны проявлять тенденцию к кристаллизации.

Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов сополиэфиров на основе диана, смеси фталевых кислот (1:1), содержащих различные количества остатков 3,5-дибром-*п*-оксибензойной кислоты показал, что с увеличением количества модифицирующей добавки от 1 до 10 мол. % наблюдается сужение дифракционных кривых. Дифрактограммы смещены в сторону больших величин угла рассеивания 2θ, что говорит о сокращении межмолекулярных расстояний и возможности взаимодействия между макромолекулами.

Электронные микрофотографии модифицированных сополиэфиров показывают образование фибриллярной структуры с включениями кристаллических образований между фибрилами. Размеры надмолекулярных образований колеблются от 200 до 300 А.

1. *Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 4. С. 702-705.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БЕНТОНИТОВ

Джамбулатов Р.С., Хасбулатова З.С.
Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И.Ибрагимова РАН, Грозный, Россия
E-mail: asldzam@mail.ru

Использование бентонитовых глинопорошков в промышленности и создании на их основе новых материалов широко известно и представляет большой интерес для исследований.

Поверхностные явления при взаимодействии систем с высокоразвитой поверхностью, каковыми являются бентониты, играют определяющую роль. Кроме того, исследование зависимости свойства системы - концентрация имеет самостоятельное значение при выяснении закономерностей формирования таких суспензий и оптимизации их состава.

Изменение поверхностного натяжения (σ) растворов бентонитов от концентрации твердой фазы в них определялось методом висящей капли. Объектами исследования являлись образцы бентонитов из месторождений расположенных на территории Чеченской республики, из которых готовили бентонитовые суспензии 10 различных концентраций, в широком интервале температур. Измерения проводили в течение 10-15 с. после перемешивания раствора для исключения ошибок, вносимых в измерения, структурированием таких дисперсий по времени. Сложная зависимость поверхностного натяжения природных бентонитов от концентрации твердой фазы в них и влиянии температур свидетельствует о разном характере адсорбции поверхностно-активных компонентов. Так, например, для растворов природных бентонитов местного происхождения, положительная адсорбция наблюдается до 3-4% в зависимости от температуры. По данным других источников, в зависимости от месторождения бентонита, положительная адсорбция компонентов наблюдается от 2 до 5%. Пред-положение о том, что и качестве ПАВ выступают обменные катионы натрии, переходящие в результате гидратации монтмориллонита в дисперсионную среду, подтверждается рядом проведенных опытов по измерению σ водных растворов NaOH, начальная концентрация растворов NaOH была выбрана равной $1 \cdot 10^{-4}$%, т.к. это соответствовало концентрации Na^+ в 1% буровом растворе. Оказалось, что при С = $1 \cdot 10^{-4}$% NaOH σ = 58,7 мН/м т,е, значительно ниже поверхностного натяжения дистиллята, увеличиваясь и последующем до 75,5 мН/м с ростом концентрации до 0,1% NaOH. Из литературных данных следует , что поверхностно - активны, прежде всего, ионы Na, последующее же повышение концентрации Na^+ во всех случаях приводит к повышению σ, т.е. характеризуется отрицательной адсорбцией. Поэтому молекулы воды будут уходить из поверхности раствора, на которой для снижения свободной поверхностной энергии, выгодно иметь ионы с малой энергетической насыщенностью, дальнейшее повышение концентрации сверх $1 \cdot 10^{-4}$% приводит к отрицательной адсорбции Na^+, т.е. поверхностный слой обедняется раствором вещества по сравнению с объемом ($C_\omega <$ С).По нашему мнению объясняется это тем, что с увеличением концентрации ионы Na все больше упорядочивают структуру поверхностного слоя, увеличивается их энергия взаимодействия с молекулами воды; эта энергия начинает превышать энергию водородной связи, т.е. поверхностно-активным компонентом уже становятся сами молекулы воды, которые вытесняют гидратированные ионы Na^+ из поверхностного слоя.

Следовательно; данные изменения поверхностного натяжения растворов с минимумом в точках 3-4 для местных бентонитовых растворов и 2 - 5% суспензий из бентонитов других месторождений, могут быть объяснены меньшей гидратацией ионов Na^+ до указанных концентраций и большей степенью гидратации выше этих концентраций.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАНИЛИН РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Донская Д.И., Курбатов В.Г., Ильин А.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kurbatovvg@ystu.ru

Известно, что полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают высоким уровнем физико-химических, физико-механических свойств [1]. Кроме того, эпоксидные олигомеры позволяют получать полимерные покрытия с высоким уровнем защитных свойств. На практике эпоксидные полимеры всегда модифицируют для повышения физико-механических, противокоррозионных и других свойств. Модификация эпоксидных композиционных материалов полианилином, позволяет одновременно добиться увеличения целого комплекса эксплуатационных свойств [2, 3]. Однако, полианилина обладает несколькими различными форма и способностью обратимого перехода из одной формы в другую. Ввиду этого необходимо оценить свойства эпоксидных материалов, модифицированных каждой из возможных форм.

В качестве объектов исследования использовались эпоксидный олигомер с эпоксидным эквивалентом 205 г/экв и аминный отвердитель с Н-эквивалентом 29 г/экв. В качестве модифицирующей добавки использовались разные формы ПАНи. Процесс отверждения модифицированных ПАНи эпоксидных композиций изучался микрокалориметрией и методом гель-золь анализа. Твердость полученных покрытий, определялась с помощью маятникового прибора. Температура стеклования эпоксидных композиционных материалов была определена с помощью термомеханического анализа. Упруго-деформационные свойства полученных покрытий определялись методом одноосного сжатия. Определение противокоррозионных свойств проводилось с помощью потенциодинамических исследований и спектроскопии электрохимического импеданса.

Изучена кинетика процесса отверждения эпоксидных композиций в присутствии ПАНи различной формы. Установлено влияние добавки ПАНи на реологические свойства данных композиций. Показано влияние различных форм ПАНи на температуру стеклования и упруго-деформационные свойства, модифицированных им эпоксидных композиционных материалов. Изучены противокоррозионные свойства и проницаемость эпоксидных полимерных покрытий, содержащих в качестве модификатора ПАНи различной структуры. Установлено, что противокоррозионные свойства эпоксидных покрытий, при использовании в качестве модификатора как пернигранилиновой, так и эмеральдиновой формы ПАНи, выше, чем у немодифицированных.

1. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. *Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А.* // ЛКМ и их применение. 2011. № 8. С. 47–49.
3. *Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А.* // ЛКМ и их применение. 2012. № 1-2. С. 72–75.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ УРЕТАНАМИ

Дронова В.М., Кудашев С.В., Шевченко К.Р.,
Арисова В.Н., Даниленко Т.И., Желтобрюхов В.Ф.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Поли- и перфторированные соединения для модификации полиэтилентерефталата (ПЭТФ) представляют несомненный интерес, поскольку позволяют добиваться существенного улучшения ряда свойств (термо-, свето-, износостойкость, гидролитическая устойчивость) гетероцепных полимеров уже при малом их содержании (10^{-3} ÷ 5 % масс.) [3, 5-10]. В тоже время использование фторированных диолов в синтезе модифицированного ПЭТФ приводит к тому, что они плохо этерифицируются кислотами, что затрудняет целенаправленное промышленное получение полиэфира, обладающего улучшенным комплексом свойств [4]. Цель работы – изучение структуры и особенностей поверхностной модификации ПЭТФ-гранулята фторсодержащими уретанами для получения сложного полиэфира с улучшенной гидролитической и термоокислительной стабильностью. Для модификации сложного полиэфира применяли фторсодержащие уретаны в виде смеси форполимеров (моно- и диуретан, 1,4-дизамещенный уретидиндион, 1,3,5-тризамещенный изоцианурат), одновременно получаемых реакцией 4,4′-дифенилметандиизоцианата с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1 [5]. Исследовано влияние фторсодержащих уретанов на структурно-морфологические характеристики и свойства гранулята ПЭТФ, что позволило повысить термоокислительную стабильность (преимущественно в интервале температур 365-425 ^{0}C) и гидролитическую устойчивость полиэфира (увеличивается, в среднем, в 2 раза) за счет их комплексного влияния на надмолекулярную структуру полимера, приводя к модификации поверхностного слоя размерами 12-28 мкм и возрастанию степени кристалличности полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (соглашение №14.B37.21.1201).

1. *Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Селезнева Г. В., Рахимова Н. А., Желтобрюхов В. Ф.* // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 11. С. 1860-1866.
2. *Кудашев С. В., Рахимова Н. А. //* Третья всерос. школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Наноинженерия». 13-15 окт. 2010 г. Москва, Калуга. 2010. С. 66-70.

КОРОТКОЦЕПНЫЕ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – КЛАССИФИКАЦИЯ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Карпов С.В., Малков Г.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

В 1952 году Flory была предложена схема синтеза короткоцепных разветвленных полимеров на основе мономеров типа A-R-B_f ($f \geq 2$), в которых группа А взаимодействует только с группой В другой молекулы мономера. Теоретические расчеты показали, что при самоконденсации подобных низкомолекулярных соединений отсутствует гелеобразование. Для таких полимеров было предсказано широкое ММР, отсутствие кристалличности и межмолекулярных взаимодействий, обусловленных переплетением полимерных цепей. Последнее приводило бы к очень низким физико-механическим характеристикам и поэтому более 30 лет они не являлись объектами исследования. Только в начале 80-х гг. появились первые работы, описывающие синтез регулярных разветвленных макромолекулярных структур – дендримеров. У них было обнаружено наличие уникальных свойств, отличающих их от линейных аналогов, в частности, было отмечено, что дендримеры ведут себя как молекулярные мицеллы. Несмотря на это, сложность синтеза и трудоемкость выделения таких полимеров стали основными препятствиями для их практического применения. Тем не менее, работы, направленные на исследование дендримеров, поспособствовали поиску простых синтетических методов получения разветвленных полимеров, обладающих подобными свойствами. В 1990 году Kim и Webster первыми разработали и осуществили одностадийный синтез дендритоподобных полифениленов на основе мономера типа AB_2, которые получили название сверхразветвленные полимеры. Как и было предсказано Flory, для сверхразветвленных полимеров характерны высокий индекс полидисперсности и наличие дефектов в виде линейных участков цепи, но все же они обладают сильно разветвленной, глобулярной структурой и сравнимыми с дендримерами свойствами. С тех пор опубликовано огромное число работ, направленных на синтез статистически разветвленных полимеров. Повышенный интерес к регулярным и статистически разветвленным полимерам обусловлен наличием у них характерных свойств: низкая вязкость растворов и расплавов, хорошая растворимость, высокая сорбционная емкость, большая плотность функциональных групп на поверхности макромолекул и др.

Большое разнообразие методов синтеза короткоцепных разветвленных полимеров, а также неопределенность терминологии привели к тому, что, например, под термином «сверхразветвленный полимер» зачастую понимают различные как по структуре, так и по свойствам высокомолекулярные соединения. В связи с этим существует необходимость проведения более подробной классификации нерегулярно разветвленных короткоцепных полимеров.

В данной работе на основании анализа литературы представлены как теоретические, так и практические аспекты, касающиеся основ синтеза и исследования разветвленных полимеров, а также предложены подходы к классификации короткоцепных разветвленных полимеров по различным признакам. Подробно рассмотрены методы получения, основанные на реакциях полиприсоединения, поликонденсации, ионной и радикальной полимеризации (в том числе самоконденсация винильных мономеров, RAFT, ATRP и др.). Проанализированы структурные (степень разветвления, фактор формы, фактор Зимма), гидродинамические (гидродинамический, инерционный, вязкостной, термодинамический радиусы, коэффициент взаимопроникновения, константа Флори) и реологические (характеристическая вязкость, второй вириальный коэффициент, постоянная Хаггинса) параметры разветвленных полимеров, обеспечивающие им комплекс уникальных свойств. Приведены наиболее эффективные области применения дендримеров и короткоцепных разветвленных полимеров.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИММЕТРИЧНЫХ ТРИТИОКАРБОНАТОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Кишилов С.М.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E–mail: airsam@yandex.ru

В настоящее время при производстве высокопрочных углеродных волокон остро стоит вопрос получения прекурсора, обеспечивающего необходимые прочностные характеристики углеродного волокна на его основе. Наиболее перспективными прекурсорами для производства углеродных волокон являются сополимеры акрилонитрила с различными производными акриловой или метакриловой кислот, которые получают классической радикальной полимеризацией. Однако такие сополимеры характеризуются широким ММР и высокой композиционной неоднородностью. Поэтому с целью улучшения физико-химических и механических характеристик прекурсора актуальной задачей является разработка метода синтеза узкодисперсных сополимеров акрилонитрила (АН), обладающих высокой композиционной однородностью.

Для решения данной задачи в настоящей работе была впервые использована псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ). В качестве ОПЦ-агентов применяли тритиокарбонаты – дибензилтритиокарбонат (БТК), S,S'-бис(метил-2-изобутират)тритиокарбонат (ММАТК) и S,S'-бис(метил-2-пропионат)тритиокарбонат (МАТК), которые зарекомендовали себя относительно эффективными ОПЦ-агентами в гомополимеризации АН.

В качестве сомономера использовали акриламид. Его выбор был обусловлен, в частности, тем, что, согласно нашим предварительным данным, в ходе гомополимеризации АН в растворе ДМСО в образующемся полимере происходит частичный гидролиз нитрильных групп до амидных, что оказывает заметное влияние на термическое поведение конечного продукта.

Сополимеризацию АН с малыми добавками акриламида (2 – 10 мас. %) проводили в растворе ДМСО (объемное соотношение АН : ДМСО = 4 : 6) в присутствии низкомолекулярных и полимерных ОПЦ-агентов при 80°С.

Было изучено влияние ОПЦ-агентов с различными уходящими группами на молекулярно-массовые характеристики образующихся сополимеров. Показано, что эффективность БТК, МАТК и ММАТК в сополимеризации оказывается близкой, однако выход продукта увеличивается в ряду ММАТК – МАТК – БТК. Поэтому для дальнейших исследований был выбран БТК.

Установлено, что независимо от содержания акриламида в исходной мономерной смеси ММ полимера увеличивается с конверсией мономеров. При этом по сравнению с гомополимеризацией АН выход полимера при прочих равных условиях повышается, а ММ и ширина ММР не изменяются. Следовательно, БТК является одинаково эффективным ОПЦ-агентом как для акрилонитрила, так и для акриламида.

Полученные сополимеры при введении в свежую порцию мономера (АН) или смеси мономеров (АН и акриламид) и инициатора способны обеспечить реализацию псевдоживого механизма.

Таким образом, при введении малых добавок акриламида в полимеризацию АН в присутствии ОПЦ-агентов удается получать узкодисперсные сополимеры с контролируемой молекулярной массой.

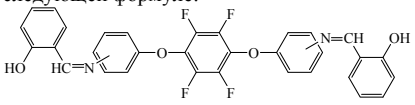
СИНТЕЗ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРНЫХ АЗОМЕТИНСОДЕРЖАЩИХ БИСФЕНОЛОВ

Ткаченко И.М., Кобзарь Я.Л.
Институт химии высокомолекулярных соединений НАНУ, Киев, Украина
E-mail: yaroslav_kobzar@mail.ru

Среди термостойких полимеров особый интерес представляют полиазометины. Кроме высоких термической и химической стабильности, они могут выступать в качестве комплексообразующих агентов и инкапсулировать «гостевые» молекулы в свою структуру. Такие металлоорганические полиазометины перспективны как молекулярные антенны поглощения световой энергии, материалы с магнитными и жидкокристаллическими свойствами, а также способны к самоорганизации в надмолекулярные ансамбли. Использование полиазометинов, полученных классическим способом (взаимодействие диаминов с альдегидами), затруднено их низкими молекулярными массами и недостаточной растворимостью. Альтернативным способом получения полиазометинов с высокими значениями молекулярных масс является использование азометинсодержащих мономеров. Введение в состав полимеров эфирных связей и изомерных фрагментов позволяет повысить их растворимость, тогда как введение фторированных фрагментов, как электроноакцепторной составляющей, позволяет улучшить их электрооптические свойства.

Целью данной работы является разработка способа синтеза новых фторированных в ядро бисфенолов, содержащих в своем составе азометиновые группы и изомерные фрагменты.

Синтез бисфенолов был осуществлен путем взаимодействия фторсодержащих изомерных диаминов с салициловым альдегидом в этиловом спирте. Полученные соединения соответствуют следующей формуле:



АМБ-1 - АМБ-3

где АМБ-1-*пара*, АМБ-2-*мета*, АМБ-3-*орто*.

Синтезированные мономеры, в которых азометиновые группы находятся в *пара*-, *мета*- и *орто*-положениях соответственно, представляют собой окрашенные порошки, хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде. Температуры плавления бисфенолов находятся в интервале температур 139 – 211 ^{o}C, а их выход составляет 75 – 88 %.

Строение полученных соединений доказано с помощью методов ИК, ^{19}F, ^{1}H ЯМР и УФ-спектроскопии.

Максимумы поглощения ($\lambda_{макс}$) АМБ-1 – АМБ-3 в УФ-спектрах находится в интервале значений 343-344 нм (рис.1.). Эти данные показывают возможность их применения в качестве материалов, способных преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение. Можно ожидать улучшения оптических и электрооптических свойств полученных мономеров при создании на их основе полимерных металлокомплексов.

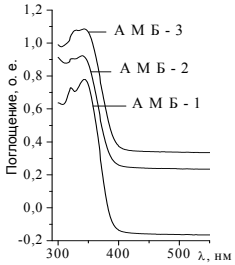


Рис. 1. УФ спектры бисфенолов АМБ-1 – АМБ-3

Таким образом, синтезированные новые азометинсодержащие бисфенолы, содержащие в своем составе ядра тетрафторбензола представляют интерес в качестве мономеров для получения поликонденсационных, в том числе- и металлоорганических полимеров.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Котелина М.Н., Курбатов В.Г., Индейкин Е.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Противокоррозионные пигменты являются неотъемлемой частью лакокрасочных материалов для защиты металлов от коррозии [1]. В настоящее время большое внимание уделяется именно исследованиям и разработке нетоксичных противокоррозионных пигментов, которые могут заменить пигменты на основе свинца и хроматов [2]. Интересная форма противокоррозионной защиты металлических материалов осуществляется с помощью проводящих полимеров [3–4].

Перспективным направлением в области пигментов и наполнителей является получение пигментов со структурой ядро/оболочка. В качестве ядра таких структур чаще всего используют дешевые неокрашенные наполнители, которые полностью перекрываются оболочкой из высококачественных пигментов. Кроме того, известны композиционные материалы, состоящие из неорганического ядра и полимерной оболочки. В качестве оболочки в таких материалах используется, например полиметилметакрилат, полистирол и др. Учитывая все ценные свойства проводящих полимеров, интересным представляется их использование в качестве оболочки на пигментах и наполнителях. Такие композиционные материалы позволят заменить широко используемые токсичные пигменты, что актуально ввиду ужесточения экологических требований к компонентам лакокрасочных материалов.

Модификация наполнителей и пигментов проводилась in situ при химической полимеризации анилина. В качестве ядра использовались следующие наполнители и пигменты: каолин, тальк, бентонит, флагопит и фталоцианин меди. Оболочкой служил полианилин допированный серной кислотой, фосфорной кислотой и соляной кислотой. а также недопированный ПАНи. Плотность модифицированных пигментов и наполнителей определялась пикнометрическим методом. Цветовые характеристики полученных материалов были определены спектрофотометрически. Дисперсионный состав оболочковых пигментов и наполнителей изучался с помощью динамического светорассеяния. Противокоррозионные свойства полученных оболочковых пигментов и наполнителей оценивались с помощью потенциодинамического метода.

Показано, что плотность получаемых частиц определяется плотностью используемого ядра и незначительно зависит от кислоты-допанта полианилина. Установлено, что наличие оболочки ПАНи приводит к возрастанию удельной проводимости на 8-9 порядков.

Потенциодинамическим методом было установлено, что получение на частицах наполнителей и пигментов оболочек из ПАНи приводит к существенному снижению тока коррозии вследствие образования на поверхности стального образца пассивного слоя. оказано, что противокоррозионные свойства полученных пигментов и наполнителей зависят как от используемого ядра, так и от кислоты-допанта ПАНи.

1. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А.* Пигменты и пигментированный лакокрасочные материалы. Л.: ХИМИЯ, 1987. 200 с.
2. *B. Wessling.* Effective corrosion protection with the organic metal polyaniline: Basic principles and recent progress, ACS Symposium Series, 2003. Vol. 843.P. 34 – 73.
3. *Kinlen P.J., Ding Y., Silverman D.C.* // Corrosion. 2002. Vol. 58. № 6. P. 490 – 497.
4. *Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин, Е.А.* // ЛКМ и их применение. 2010. № 8. С. 34–36.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ МЕТОДАМИ ВИСКОЗИМЕТРИИ И ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Курочкин С.А., Васильев С.Г., Махонина Л.И., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Волков В.И., Грачев В.П.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: oligo@icp.ac.ru

Изменение свойств полимеров путем преобразования их архитектуры – одно из перспективных направлений в химии крупнотоннажных полимеров. В частности введение в процессе их синтеза большого количества точек ветвления в структуру полимерной цепи позволяет переходить от линейных полимеров к разветвленным и высокоразветвленным, значительно отличающимся по некоторым свойствам от своих линейных аналогов.

Высокоразветвленные макромолекулы в силу ограничения свободы перемещения сегментов полимерной цепи по сравнению с линейными аналогами имеют более компактные размеры макромолекулярного клубка в растворе, поэтому их растворы характеризуются пониженной вязкостью, а макромолекулы повышенной трансляцилонной способностью. Определение параметров, характеризующих реологическое и диффузионное поведения растворов разветвленных полимеров, позволяет оценить степень их разветвленности.

Ранее нами был разработан метод получения полимеров с увеличенным содержанием высокоразветвленной фракции (до 50 мас.%), основанный на проведении трехмерной радикальной полимеризации стирола в режиме «живых» цепей (алкоксиаминный вариант) в присутствии термодинамически плохого растворителя (смесь стирола и н-бутанола). Для исследования синтезировали серию полистиролов, различающихся содержанием высокоразветвленной фракции при одинаковом содержании разветляющего сомономера (дивинилбензол). Реологические свойства разбавленных растворов в толуоле изучали вискозиметрическим методом на вискозиметре ВПЖ-2 при 19°C. Трансляционную подвижность макромолекул в толуоле при термодинамическом равновесии (самодиффузия) изучали методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с использованием последовательности «стимулированное эхо» при 23°C на спектрометре ЯМР Avance III 500 MHz Bruker BioSpin. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии на хроматографе Waters GPCV 2000 в комплекте с детектором по светорассеянию (18 углов) Wyatt Down Helios II.

Показано, что при добавлении 50 мас.% н-бутанола при синтезе разветвленных полистиролов содержание высокоразветвленной фракции увеличивается до ~60%, а средневесовая молекулярная масса полимеров увеличивается в ~ 10 раз. Вязкостный фактор Зимма, равный отношению характеристической вязкости разветвленного полимера к характеристической вязкости линейного полимера с аналогичной молекулярной массой, с увеличением содержания высокоразветвленной фракции изменяется от 0.31 до 0.13.

Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка, определяющего зависимость характеристической вязкости $[\eta] = K_\eta \times MM^a$ или коэффициента самодиффузии $D_0 = K_D \times MM^{-b}$ от молекулярной массы полимеров ММ, равны $K_\eta = 74.1 \times 10^{-5}$ (г/дл)$^{-1}$, a = 0.43 и $K_D = 1.64 \times 10^{-8}$ м^2/с, b = 0.41, соответственно.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТРИАЗИНОНОВ

Малков Г.В., Сангинов Е.А., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Анохин Д.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Протонообменные мембраны, предназначаемые для использования в различных низкотемпературных электрохимических устройствах (в частности, в водородных или метанольных топливных элементах), должны обладать комплексом свойств: высокой протонной проводимостью, хорошей механической прочностью, химической стабильностью в присутствии окислителей, малой проницаемостью водорода и метанола. В настоящее время этим требованиям наиболее соответствуют перфторированные мембраны типа Нафион (МФ-4СК). Эти материалы представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфторированного винилового эфира. Однако и они не лишены недостатков: эти полимеры недостаточно хорошо удерживают воду при повышенной температуре, что приводит к значительному ухудшению проводимости, они довольно дороги из-за сложностей их синтеза и дороговизны прекурсоров. Поэтому стремление создать новые типы мембран с удовлетворительными характеристиками на основе доступных исходных соединений представляется весьма актуальным.

Для достижения поставленной цели был разработан и апробирован новый подход к синтезу протонпроводящих сшитых полимеров по реакциям мочевинообразования и [2+2+2]-циклоприсоединения изоцианатов на основе доступных исходных реагентов: аминосульфокислот и диизоцианатов. Данный подход предполагает проведение на первой стадии реакции мочевинообразования при взаимодействии аминосульфокислоты\соли аминосульфокислоты с диизоцианатом в присутствии полярных растворителей и реакции полициклоприсоединения изоцианатных групп с образованием триазиноновых циклов, приводящей в итоге к сшитому полимеру, на второй стадии. Изучены кинетические закономерности реакций циклоприсоединения в зависимости от состава исходной смеси и природы катализатора. Установлено, что при использовании не аминосульфокислот, а солей щелочных металлов или аммонийных солей, нет необходимости в использовании дорогостоящих, низкомолекулярных и зачастую токсичных соединений для катализа реакции циклоприсоединения.

В результате работы показана принципиальная возможность получения новых политриазиноновых ионпроводящих материалов с проводимостью от 0.00001 до 0.01 См/см, причем значения проводимости напрямую зависят как от условий получения образцов, так и от условий испытания.

Начаты работы по оптимизации методов синтеза сульфосодержащих политриазинонов и характеризации полученных продуктов методами ИКС, 1Н-ЯМР, импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 12-03-31654 мол_а).

СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ТИПОВ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Мелёхина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия
E-mail: melekhinamasha@rambler.ru

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся в авиакосмической промышленности и имеет тенденцию к расширению ассортимента новых материалов со специальными свойствами. Наиболее перспективными материалами в плане сочетания высокой механической прочности, тепло- и химической стойкости, а также стабильности диэлектрических характеристик являются ПКМ на основе стеклянных наполнителей.

В работе приведены результаты исследований стеклопластиков на основе эпоксидных и новых цианэфирных связующих и стеклянных наполнителей сатиновой структуры алюмомагнийсиликатного и алюмоборосиликатного состава стекловолокна.

Исследованы особенности процессов отверждения цианэфирных связующих в присутствии стеклянных наполнителей, а также их совместимость и реакционная способность методами термического анализа. Результаты проведенных исследований использовались для определения режимов пропитки стеклянных наполнителей связующими и режимов формования композиционных материалов на их основе.

Исследован комплекс физических, механических свойств стеклопластиков на основе эпоксидных и цианэфирных связующих при различных температурах. Анализ результатов исследований показал, что использование в качестве матрицы цианэфирных связующих, отверждение которых протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции, позволяет получать монолитную матрицу и ПКМ на ее основе, реализовать высокий уровень эксплуатационных характеристик (механическая прочность и водостойкость), а также повысить температуру эксплуатации стеклопластиков до 180 – 200 °С.

Полученные в ходе исследований результаты, свидетельствуют о том, что использование цианэфирных связующих позволит создать композиционные материалы, обладающие высокими прочностными характеристиками, а также высокой стабильностью механических и радиотехнических свойств в различных условиях эксплуатации, в том числе при воздействии повышенных температур и влажности. Стеклопластики на основе цианэфирных связующих могут перерабатываться в изделия с помощью современных технологических процессов, таких как пропитка под давлением (RTM), автоклавное и вакуумное формование, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве деталей конструкционного и радиотехнического назначения перспективных образцов военной и гражданской авиационно-космической, ракетной и других видов техники.

1. *Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И.* Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ. Авиационные материалы и технологии. 2011 № 2. Стр. 31-38.
2. *И.Г. Гуртовник* Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М. Изд. Мир. 2002. 368 с.
3. *Ю.А. Михайлин* Конструкционные полимерные композиционные материалы. М. Изд. «НОТ». 2008. 820 с.
4. *С.И. Гутников, Б.И. Лазоряк, А.Н. Селезнёв* Стеклянные волокна. Уч. пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» – М. Изд. МГУ имени М.В. Ломоносова. 2010. 68.с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ БЕЗАВТОКЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия
E-mail: 2638565@mail.ru

Исследование процесса формирования полимерной матрицы является одной из наиболее важных задач при разработке связующего, решение которой позволяет получить ПКМ с оптимальным комплексом свойств и реализаций максимально возможных физико-механических и термических показателей.

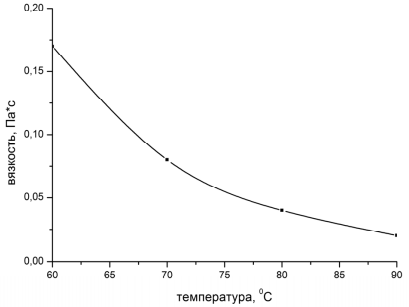


Рис.1. Изменение вязкости от температуры триазинсодержащего олигомера

В ФГУП «ВИАМ» разработан состав и способ получения триазинсодержащего олигомера (связующего), перерабатываемого методом вакуумной инфузии. Полученный олигомер представляет собой гомогенный расплав с вязкостью от 0,02 до 0,2 Па·с при температуре переработки от 60 до 120 °С (рис.1). В зависимости от требуемой вязкости связующего время переработки варьируется от 60 до 600 мин.

Проведены исследования реакции структурирования триазинсодержащего олигомера методом ИК-спектроскопии в температурном интервале 180-220°С. ИК-спектр отверждаемого олигомера характеризуется постепенным уменьшением интенсивности полосы поглощения валентных колебаний цианатных N≡C-O-групп при 2235 $см^{-1}$. Одновременно наблюдается появление валентных полос поглощения S-триазинового цикла при 1370 $см^{-1}$ и 1570 $см^{-1}$, что подтверждает наличие реакции полициклотримеризации исходного мономера.

На основании полученных результатов установлен оптимальный режим термообработки триазинсодержащего олигомера, позволивший реализовать практически 100% конверсию функциональных групп, получить теплостойкие полимерные матрицы для КМ с $Tg \geq 250\ ^0C$ и температурой начала деструкции в атмосфере воздуха не менее $400\ ^0C$.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ВЛАГОСТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПЛАТ ПЕЧАТНОГО МОНТАЖА И ЭЛЕМЕНТОВ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Нефедов Н.И., Семенова Л.В.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия
E-mail: admin@viam.ru

Основными причинами сбоев и отказов в работе радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) являются повышенная влажность окружающей среды и конденсация влаги. Особо остро эта проблема стоит при эксплуатации в тропических условиях, а также при резких перепадах температур с образованием инея и росы. Для устранения или снижения неблагоприятного влияния внешних факторов необходимо предусматривать специальные меры по защите РЭА. Для этих целей применяют полимерные лаковые покрытия, выполняющие функции диэлектрического изолятора и диффузионного барьера по отношению к влаге.

В настоящее время существует пять основных типов влагозащитных лаков, обеспечивающих защиту печатных плат и элементов радиоэлектронного оборудования от воздействия факторов внешней среды: акриловые, эпоксидные, уретановые, силиконовые и параленовые.

В Российской Федерации наиболее распространены системы на основе двухкомпонентных электроизоляционных лаков: эпоксидных лаков ЭП-9114 и ЭП-730, и эпоксиуретанового лака УР-231.

Существенным недостатком отечественных электроизоляционных лаков является их длительный температурный режим отверждения – 8-10 ч при 65 °С, оптимальные защитные свойства покрытия проявляются при толщине 40-80 мкм (2-4 слоя), а также их низкая ремонтопригодность.

Для повышения влагозащитных и электроизоляционных свойств покрытий, стойкости к воздействию спирто-нефрасовой смеси, за рубежом проводятся работы по разработке лаковых покрытий на основе фторполимерных и силиконовых связующих. Исследованиями по оценке влияния сверхтонких взаимодействий на диффузионную проницаемость полимерных мембран, выполненными во ФГУП «ВИАМ», показано, что фтор- и хлорсодержащие полимеры обладают наименьшей проницаемостью для паров воды. Проведенные при этом теоретические расчеты позволили установить степень влияния атомов Cl, F, и Br на диффузионную проницаемость полимеров для паров. Наименьшую диффузионную проницаемость имеют хлорсодержащие карбоцепные полимеры. Далее по степени влияния следуют Br и F. Это очень перспективное направление работы. Ожидается также, что новые покрытия будут обеспечивать высокую адгезию к различным видам подложек.

1. *Семенова Л.В., Кондрашов Э.К.* // Авиационные материалы и технологии. 2010. №1.С.29-32.
2. *Кондрашов Э.К.* «Сверхтонкие взаимодействия и диффузия в полимерах». М. Спутник. 2004. С. 12-20.
3. *Кочкин В.Ф., Гуревич А.Е.* Лакокрасочные материалы и покрытия в производстве радиоаппаратуры. – Л.: Химия, 1991г. – С. 52-59.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В БИОСОВМЕСТИМЫЕ (СО)ПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР

Образцова Н.А., Курмаз С.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Известно [1], что суспензия фуллерена C_{60} в воде обладает противовирусной активностью. Однако в биомедицинской практике находят применение, в основном, его водорастворимые формы. С этой целью синтезируют гидрофильные производные фуллерена, комплексы включения “гость-хозяин”, получают золи, стабилизированные добавками и пр. В настоящее время широкое распространение получили подходы супрамолекулярной химии, в основе которых лежат процессы спонтанной агрегации полимерных коллоидов (мицелл, везикул) и фуллерена в растворах. Для этого, как правило, используют амфифильные блок-сополимеры, способные к самоорганизации в соответствующих растворителях с образованием мицелл. В данной работе апробированы целенаправленно синтезированные амфифильные сополимеры ВП различной топологии (линейные, линейно-разветвленные) [2] для получения наноразмерных гибридных структур с заданными свойствами за счет спонтанной агрегации C_{60} и полимерных коллоидов в изопропиловом спирте и толуоле.

Дифильность макромолекул и способность к образованию агрегатов мицеллярного типа варьировали в широком диапазоне, изменяя содержание гидрофобных метакрилатных звеньев, в том числе с длинными алкильными заместителями (гексилметакрилат, циклогексилметакрилат, лаурилметакрилат), а также групп $-SC_{10}H_{21}$, входящих в полимерные цепи в результате реакции передачи цепи на 1-декантиол. Методом DLS определены размеры частиц в различных растворителях. Предполагается, что в изопропиловом спирте (со)полимеры ВП образуют агрегаты типа прямых мицелл, где ядро состоит из гидрофобных фрагментов полимерных цепей, а оболочку образуют гидрофильные группы. В толуоле, наоборот, формируются агрегаты типа обратных мицелл с гидрофильным ядром. Размеры подобного рода агрегатов в ИПС могут достигать ~130 нм. При смешивании растворов – (со)полимеров в ИПС и толуоле и фуллерена, растворенного в толуоле, при различных объемных соотношениях получали гибридные структуры с различным содержанием фуллерена; их образование сопровождается агрегацией фуллерена. Найдены условия, при которых самоагрегация C_{60} практически полностью подавлена. С помощью электронной абсорбционной спектроскопии регистрировали кинетику осаждения частиц фуллерена. Установлено, что сополимеры, модифицированные метакрилатами с длинными алкильными заместителями, наиболее подходят для получения стабильных гибридных структур. Их строение изучено с помощью DLS, FTIR, электронной абсорбционной спектроскопии, оптической и сканирующей микроскопии. Исследована растворимость и стабильность гибридных структур в воде в зависимости от строения сополимера, его топологии и соотношения полимер : фуллерен. Гибридные полимерные структуры, стабильные в воде, могут представлять интерес для биомедицинских приложений.

Работа частично поддержана Грантом Президента РФ (МК-2624.2012.3).

1. *Kasermann F., and Kemp C.* // Rev. Med. Virol., 1998. 8 (3). P. 143-151.
2. *Курмаз С.В. Пыряев А.Н.* // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2010. Т. 52. №1. С. 107-114.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АВИАЦИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Петров А.А., Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Богатов В.А.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия
E-mail: glass627@viam.ru

На протяжении многих лет наиболее высокотеплостойкими органическими стеклами для деталей остекления являлись фторорганические полимерные стекла. Ввиду утраченного производства этих теплостойких стекол, наиболее целесообразным направлением создания новых авиационных теплостойких и термостабильных органических стекол выбрана химическая модификация отечественных акрилатных полимеров с целью повышения их рабочей температуры до 200 °С и более. В результате научных исследований разработаны и паспортизованы новые теплостойкие и термостабильные акрилатные органические стекла частично сшитой структуры марок СО-120С, ВОС-1, ВОС-2. Для изучения технологических и эксплуатационных характеристик оргстекол частично сшитой структуры созданы и применены новые методики оценки их работоспособности и технологии формования деталей.

Наряду с исследованиями плоских образцов оргстекол проведены исследования стойкости к старению моделей натурных формованных элементов остекления. Оптимизирована технология изготовления деталей остекления методами изгиба («холодное» формование ниже температуры стеклования) и пневмоформования («горячее» формование выше температуры стеклования). Были изготовлены модели остекления из органических стекол частично сшитой структуры полиметилметакрилатных СО-120С, ориентированного АО-120С, сополимерных ВОС-1, ВОС-2 и ориентированного ВОС-2АО, серийных оргстекол линейной структуры СО-120А и ориентированного АО-120 одинарной – размером 300х150х10 мм и двойной кривизны – полусферы диаметром 220 мм и исследованы при естественном атмосферном и ускоренных лабораторных испытаниях. В результате оценки полученных данных установлено, что старение полиметилметакрилатных оргстекол линейной структуры СО-120А и АО-120, взятых для сравнения как эталон по атмосферостойкости, и новых частично сшитой структуры СО-120С и АО-120С происходит в незначительной степени. Коэффициент снижения показателей от 6 до 20%, причем наблюдается превосходство оргстекол частично сшитой структуры на 12% - у оргстекол в неориентированном состоянии и на 14% - у оргстекол в ориентированном состоянии. Результаты исследований моделей остекления с предварительно нанесенными дефектами в виде остаточных термических напряжений показали, что после 12-и месяцев атмосферного старения (ГЦКИ им. Акимова) «серебростойкость» моделей из оргстекол в ориентированном состоянии значительно превосходит (от 2-х до 20 раз) «серебростойкость» моделей из неориентированных оргстекол.

На основании анализа полученных данных по корреляции кинетики изменения эксплуатационных характеристик в процессе естественного атмосферного и искусственного старения оргстекол линейной и частично сшитой структуры определены необходимые виды искусственных испытаний, результаты которых позволяют прогнозировать ресурс работы деталей остекления в сроки в 3 – 4 раза менее, чем при естественном атмосферном старении.

1. *Богатов В.А., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Айзатулина М.К.* // Авиационные материалы и технологии. 2010. Выпуск 1. С.21-26
2. *И.В. Мекалина, Е.Г. Сентюрин, С.Ф. Климова, В.А. Богатов* // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С.45-48.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Пискарев М.С., Борисов А.Н., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.ru

Ранее нами было показано, что модифицирование изначально гидрофобных поверхностей пленок полифторолефинов (ПФО) в разряде постоянного тока приводит к существенному уменьшению краевых углов смачивания и увеличению поверхностной энергии, сохраняющемуся в течение длительного времени. Для количественного измерения адгезионных характеристик таких пленок была разработана специальная методика (Т-тест) с использованием липкой ленты Scotch® 810, которая позволяет получать количественные данные – величину сопротивления отслаиванию (***A***) – в системе Scotch® 810/Al/модифицированная пленка и Scotch® 810/модифицированная пленка. Проведены систематические исследования сопротивления отслаиванию для пленок ПФО, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде: политетрафторэтилена (Ф4, 40 мкм), сополимеров тетрафторэтилена с гексафторпропиле-ном (Ф 4МБ, 80 мкм), этиленом (Ф40, 50 мкм) и перфторпропилвиниловым эфиром (Ф50, 50 мкм), а также поливинилиденфторида (Ф2М, 80 мкм) производства ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург), в том числе при хранении пленок в комнатных условиях и их прогреве в атмосфере воздуха (до 150ºС в течение 30 мин. Полученные данные приведены в таблице.

Полимер	Обработка	***A***, Н/м		
		После обработки	После хранения 14 сут	После прогрева
ПТФЭ	исходный	30±6		
	на аноде	200±10	189±9	168±9
	на катоде	134±4	78±5	81±8
Ф4МБ	исходный	33±4		
	на аноде	162±14	177±14	63±7
	на катоде	153±8	154±15	75±8
Ф50	исходный	34±5		
	на аноде	202±12	179±9	132±9
	на катоде	144±9	120±8	104±9
ПВДФ	исходный	95±4		
	на аноде	133±8	143±8	113±9
	на катоде	166±12	167±17	93±8
Ф40	исходный	61±4		
	на аноде	188±5	140±10	121±7
	на катоде	212±17	166±12	94±7
Scotch® 810 / Scotch® 810		396±5		

Показано, что в результате обработки ПФО в разряде постоянного тока на катоде и аноде наблюдается многократное увеличение сопротивления отслаиванию, несколько уменьшающееся при длительном хранении и нагревании.

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской федерации НШ-324.2012.3.

1. *Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А.* Химия высоких энергий. 2009/ Т.43. № 6. С. 569-572.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Польщиков С.В.[1], Недорезова П.М.[1], Комкова О.М.[1], Клямкина А.Н.[1], Аладышев А.М.[1], Шевченко В.Г.[2], Монахова Т.В.[3], Крашенинников В.Г.[1], Щеголихин А.Н.[3], Мурадян В.Е.[4]
[1]*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт биохимической физики им. Н.М.Эммануэля РАН, Москва, Россия*
[4]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: sid_06@bk.ru

Получены полимеризацией *in situ* и исследованы многофункциональные композиционные материалы на основе изо- и синдиотактического полипропилена и наноразмерных углеродных наполнителей, отличающихся коэффициентами формы: графеновых нанопластин (ГНП), смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} и частиц графита со средним размером 100 нм (НГ).

Композиции были получены с использованием металлоценовых каталитических систем на основе анса-металлоценов рац-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrCl_2$ (МЦ-1) и Ph_2C(CpFlu)$ZrCl_2$ (МЦ-2), активированных метилалюмоксаном, обеспечивающих получение изо- или синдиотактического ПП с высоким содержанием стерорегулярных последовательностей. Показано, стереоспецифичность металлоценовых систем в присутствии нанонаполнителей практически не меняется.

Исследован характер распределения наноразмерных наполнителей в полимерных матрицах и комплекс свойств полученных композитов. Определено оптимальное время ультразвукового воздействия на углеродные наполнители для получения композиционных материалов с однородным распределением частиц. Показано, что в синдиотактическом ПП ГНП образуют более изотропные структуры, чем в изотактическом ПП.

Изучены механические, тепло- и электрофизические свойства [1] полученных композиционных материалов. Показано, что наполнители с большим коэффициентом формы наиболее эффективны для создания материалов с низким порогом перколяции, характеризующихся повышенной жесткостью [2]. Композиты изотактического ПП, содержащие частицы с низким коэффициентом формы (фуллерен, нанодисперсный графит) или на основе синдиотактического ПП обладают улучшенными характеристиками по сравнению с матричным полимером (термостойкость, устойчивость к окислению, повышенная температура кристаллизации) при сохранении хороших деформационных характеристик до более высоких степеней наполнения.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования МФТИ и НОЦ "Нанотехнологии" МФТИ.

1. *Sergey V. Polschikov*, *Polina M. Nedorezova, Alla N. Klyamkina, Anton A. Kovalchuk, Alexander M. Aladyshev, Alexander N. Shchegolikhin, Vitaliy G. Shevchenko, Vyacheslav E. Muradyan //* Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 127, Iss. 2, pp. 904–911
2. *Vitaliy G. Shevchenko, Sergey V. Polshikov, Polina M. Nedorezova, Alla N. Klyamkina, Alexander N. Shchegolikhin, Alexander M. Aladyshev, Vyacheslav E. Muradyan* // Polymer, 2012, Vol. 53, Iss. 23, pp. 5330–5335

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИРОВАННЫЕ УДЛИНИТЕЛИ ЦЕПИ

Пыльнов Д.В., Ваниев М.А., Корчагина Е.А., Новаков И.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: pylnov34@yandex.ru

Гидроксилсодержащие олигомеры диеновой природы являются базовыми связующими при свободно-литьевом формировании эластичных полиуретановых покрытий строительного и спортивного назначения. Вместе с тем, такие материалы характеризуются, в частности, недостаточной термостойкостью [1]. В этой связи с целью повышения их термостойкости в данной работе исследована эффективность использования фторсодержащих производных бисфенола А в качестве реакционноспособных модификаторов в составе уретанобразующих композиций.

Полидиенуретановые материалы каталитического отверждения получали на основе сополимера бутадиена и изопрена марки ПДИ-1К. В соответствии с ТУ 38.103342-88 олигомер характеризуется молекулярной массой 3000-3500 и содержанием гидроксильных групп 0,9-1,1 мас.%. Отверждение композиций проводилось полиметиленполифенилполиизоцианатом (ТУ 2224-152-04691277-96) с содержанием изоцианатных групп 25,9-31,0 %. Агентом разветвления цепи для базовой композиции (объект сравнения) являлся глицерин (ТУ 6-09-05-816-78). В качестве фторированных удлинителей цепи применяли производные бисфенола А: 1,1-бис(4-гидроксифенол)-2,2,2-трифторэтан (продукт 1) и 1,1-бис(4-гидроксифенол)-2,2,3,3-тетрафторпропан (продукт 2).

Исследование поведения полидиенуретанов при повышенных температурах проводилось методом дифференциально-термического анализа (дериватографы OD-102 и Q-1500D “МОМ”, Венгрия) при скорости нагрева 10 ^{0}C / мин в интервале температур 20-900 ^{0}C в атмосфере воздуха. При изучении поведения полимерных материалов данным методом обычно используют кинетические параметры разложения – эффективные значения порядка реакции (n) и энергии активации (E). Величина эффективной энергии активации термического разложения (E) является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур и используемым при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов. Для обработки результатов термического анализа авторами работы применены графические методы (Фримена – Кэрролла, Ингрэхема – Марье и двойного логарифмирования) [2].

Результаты исследования позволяют говорить о том, что при одинаковом соотношении реакционноспособных групп NCO / OH = 2.0 моль / моль, образцы полидиенуретанов, имеющие в своем составе фторированные удлинители цепи, характеризуются большими значениями энергии активации термического разложения (E_1 = 152,2; 131,3 и 150,8 кДж / моль при использовании продукта 1) и (E_2 = 162,1, 142,9 и 152,7 кДж / моль в случае продукта 2) по сравнению с базовым агентом разветвления цепи – глицерином ($E_{глицерин}$ = 96,2; 73,9 и 91,6 кДж / моль). Также показано, что для всех изученных образцов, независимо от метода, порядок реакции разложения n ≈ 1.

Таким образом, установлено, что использование фторированных диолов в качестве удлинителей цепи способствует повышению термостойкости полидиенуретанов с сохранением уровня физико-механических показателей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашения 14.B37.21.0837 и 14.B37.21.0798.

1. *Prisacariu C.* Polyurethane Elastomers From Morphology to Mechanical Aspects / SpringerWienNewYork is a part of Springer Science + Business Media springer.at 2011. 279 p.
2. *Joseph d. Menczel, R. Bruce Prime.* Thermal analysis of polymers fundamentals and applications. / Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2009. 240 p.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУТУР МИКРО- И НАНОРАЗМЕРА В ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНАХ

Санников С.С., Курицин И.Н.
НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: antares-sss86@rambler.ru

Работа посвящена исследованию процессов, связанных с деформацией полимеров. Деформация полимеров часто применяется в промышленности для придания им прочности. В связи с этим рассматривалась ориентационная вытяжка полиэфирного волокна, произведенного из вторичного сырья. При ориентационной вытяжке волокна в особых условиях в нем реализуются пористые структуры микро- и наноразмера, которые обладают рядом специфических свойств. Под особыми условиями понимаются адсорбционно-активная среда (ААС) и степень вытяжки волокна. ААС – это среда, которая понижает поверхностную энергию полиэфирного волокна, в результате чего в объеме полимера возникает фибриллярно - пористая структура[1]. Данная структура, как было выяснено, пронизывает весь объем полиэфирного волокна. Если в ААС растворить низкомолекулярные соединения, то, внедряясь в пористую структуру, они создадут волокно с новыми функциональными свойствами[2]. Таким способом можно создавать новые полимерные композиционные материалы.

В работе исследовались различные виды ААС для полиэфирных волокон, подбирались оптимальные концентрации ААС для наибольшей реализации пористых структур в объеме волокна. Для воспроизведения промышленного процесса ориентационной вытяжки волокна в НИЦ «Курчатовский институт» был сооружен стенд «Волокно». На стенде проводились эксперименты по подбору оптимальных степеней вытяжки (величины деформации) для наибольшей реализации пористых структур в полиэфирных волокнах. Исследовались зависимости между степенью пористости волокон и температурой ААС, температурой термообработки полиэфирного волокна. Для решения вопросов, связанных с визуализацией пористых структур, применялись различные красители, в частности Родамин 6G. Образцы волокон с красителем были исследованы с помощью флуоресцентной микроскопии. Показано, что пористые структуры микро- и наноразмера пронизывают весь объем вытянутого полиэфирного волокна. В качестве добавки в раствор ААС вводился антипирен – полифосфат аммония, в результате чего удалось получить полиэфирное волокно с пониженной горючестью (кислородный индекс – 30%).

Впервые исследования проводились в реальных промышленных условиях на образцах полиэфирного волокна, полученного из вторичного сырья. Данные факторы позволяют приблизить исследовательский процесс к промышленному и предопределяют возможность применения результатов в разработке инновационных технологий создания полимерных материалов с новыми заданными свойствами.

1. *Волынский А. Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. — М.: Физматлит, 2005. 232 с.
2. *Волынский А. Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.*// Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева, 2005, т. XLIX, № 6. с 118 – 128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

Сазанов Л.А., Гугина С.Ю., Титова Е.Н.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: conviser@yandex.ru

В настоящее время полиуретановые олигомерные композиции нашли широкое применение в качестве изоляционных и кровельных покрытий строительного назначения. Условия эксплуатации таких материалов определяют необходимость достижения высокого уровня термической- и гидролитической устойчивости полиуретанов. Помимо того, с экономической точки зрения, выгодно использовать наполненные олигомерные композиции. В связи с чем, нами было предложено использовать в составе композиции 3-(1H,1H,7H-додекафторгептокси)-1,2-пропандиол и 1-(1H,1H,7H-додекафторгептокси)-изопропокси-2,3-пропандиол в качестве структурирующих агентов, а так же нами было показано, эти соединения в олигодиендиоле марки Krasol – LBH 3000, проявляют поверхностно-активные свойства [1]. Необходимое количество для достижения оптимума свойств определялись:

1) по изотермам поверхностного натяжения в системе олигомер-глицериновый эфир на границе раздела фаз воздух-жидкость. Данная часть исследования позволила определить концентрацию при которой происходит снижение поверхностного натяжения олигомера (с 62 до 48 мН/м), что позволяет улучшить смачиваемость наполнителя олигомером, улучшить адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз олигомер-наполнитель, т.е использовать предложенные соединения как компатибилизаторы уретанобразующих составов;

2) по физико-механическим свойствам отвержденного материала. С увеличением содержания бифункционального эфира происходит увеличение условной прочности при разрыве проходящая через максимум, соответствующий введению в композицию 0,4-0,5 масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера (содержание мела 20 масс.ч.). Данный показатель увеличивается на 22 % . Аналогичная зависимость наблюдается при определении прочности при раздире. Упрочнение материала обусловлено увеличением плотности сшивки, это вызвано высокой реакционной способностью эфира по отношению к изоцианатному компоненту. Что касается трифункционального эфира, то с изменением соотношения NCO/OH от 0,75- 1,75 происходит закономерное увеличение прочностных характеристик.

Одним из основных факторов обусловивших использование данных соединений, было наличие реакционноспособных, по отношению к изоцианатному компоненту, гидроксильных групп, в результате чего происходит встраивание фторированного фрагмента в макромолекулу полидиенуретана. Данный факт приводит к объемной гидрофобизации материла, характеризующийся изменением массы в процессе набухания в воде (время экспозиции 35 суток) которая снижается на 45% при концентрации 0,5 масс.ч. фторированного эфира на 100 масс.ч. олигомера.

Так же известно [2], что введение фторированных фрагментов в структуру полимерных цепей позволяет добиться повышения термической устойчивости материалов. Так 20% потеря массы наблюдается при температуре на 35°С выше, чем у материала не содержащего фторированные фрагменты.

Таким образом, использование глицериновых эфиров 1,1,7-тригидрофторгептанола способствует повышению термической устойчивости, увеличению вододостойкости отвержденных наполненных полиуретанов, а так же позволяет улучшить совместимость между наполнителем и связующим.

1. Фторполимеры=Fluorpolymers / пер. с англ. *А.Ю. Алыбиной, С.П. Круковского*, под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономоренко.-М.: Мир, 1975.- 448 с.
2. *Pengfei Liu, Lin Ye, Yonggang Liu, Fude Nie* // Polymer Bulletin. 2011. Vol. 66, Iss. 4. pp. 503-515

ПОДМЕНА РАДИКАЛА-НОСИТЕЛЯ ЦЕПИ КАК ИНСТРУМЕНТ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА

Силантьев М.А., Курочкин С.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: silantievmihail@mail.ru

Впервые использовать подмену радикала-носителя цепи для регулирования начального периода ингибированной полимеризации олигоэфиракрилатов предложил Г.В. Королев [1]. Суть данного приема заключается во введении в реакционную массу вместе с мономером (М) вещества (А), способного реагировать с радикалом-носителем цепи, при этом скорость взаимодействия образовавшегося радикала $R_A^{\bullet}$ с функциональной добавкой (ингибитор, передатчик цепи и др.) существенно отличается в большую или меньшую сторону по сравнению с радикалом $R_M^{\bullet}$. Данный подход может быть использован в качестве эффективного инструмента макромолекулярного дизайна, поскольку позволяет регулировать молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера введением небольших добавок вещества А. В частности контроль длины первичных полимерных цепей (ППЦ) необходим при синтезе разветвленных полимеров трехмерной радикальной полимеризацией. Уменьшение длины ППЦ позволяет сдвинуть критическую конверсию гелеобразования (C_g) в область больших конверсий и, следовательно, увеличить выход разветвленного полимера.

В настоящей работе мы использовали описанный выше прием для увеличения C_g при сополимеризации стирола (Ст) и дивинилбензола (ДВБ) путем введения молекулярного кислорода ($[O_2] = 10^{-6} – 10^{-4}$ моль/л). Молекулярный кислород (вещество А) с высокой скоростью взаимодействует с растущим радикалом (подмена радикала-носителя) с образованием пероксильного радикала $ROO^{\bullet}$. Активность последнего в реакциях передачи цепи намного выше в сравнении с $R_M^{\bullet}$. Увеличение скорости передачи цепи приводит к уменьшению длины ППЦ.

Радикальную полимеризацию Ст (40 мас.%), а также сополимеризацию Ст и ДВБ (40 мас.% мономеров) проводили в о-ксилоле при непрерывном барботировании кислорода (T = 95°C). В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН).

Радикальная полимеризации Ст при скоростях барботирования кислорода V_{O2} = (6.0 – 62.4)×10^{-3} моль/л/мин и $[АИБН]_0$ = 0.01 – 0.10 моль/л протекает в диффузионной области. При этом, согласно данным математического моделирования [2], концентрация кислорода в жидкой фазе изменяется по ходу процесса и на несколько порядков ниже концентрации O_2 при насыщении раствора ($[O_2]_{нас} \approx 10^{-2}$ моль/л). Показано, что с увеличением концентрации кислорода, то есть с увеличением доли «подмененных» радикалов ($ROO^{\bullet}$), молекулярная масса образующегося полимера уменьшается. Согласно данным ИК-, ЯМР-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полученные полимеры содержат пероксидные группы в основной цепи, количество которых симбатно $[O_2]$.

Найдены критические условия гелеобразования (соотношение ДВБ/Ст, V_{O2}) при сополимеризации Ст и ДВБ, а также условия, при которых гелеобразование отсутствует до практически полного исчерпания инициатора. По данным двухдетекторной эксклюзионной хроматографии полученные разветвленные полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n = 26-44) вследствие того, что они представляют собой смесь ППЦ и макромолекул различной степени разветвленности. При этом доля высокоразветвленных макромолекул, состоящих из семи или более ППЦ, растет по мере приближения к гель-точке и в полимерах, выделенных вблизи критических условий, составляет примерно 30 мас.%.

Работа выполнена при финансовой поддежржке Гранта Президента РФ (МК-2624.2012.3).

1. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. Москва: Наука, 1967. С. 216.
2. *Kurochkin S.A., Silant'ev M.A., Perepelitsyna E.O., Grachev V.P.* // Polymer. 2013. V. 54. Is. 1. P. 31-42.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Скрипинец А.В., Саенко Н.В., Берлинская Е. Г.
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, Харьков, Украина
E-mail: anna-kondratenko26@rambler.ru

Ранее нами показано, что для получения вибропоглощающих материалов с широким спектром демпфирующих свойств перспективно использовать эпоксиуретановые полимеры на основе смесей олигоэфирциклокарбонатных и эпоксидиановых олигомеров, отверждающихся аминами при комнатной или повышенной температуре. Благодаря наличию в химической структуре образующегося сетчатого полимера гидроксиуретановых, эфирных и гидроксильных полярных групп, а также «гибких» алифатических и «жестких» ароматических фрагментов, эпоксиуретановые полимеры сочетают в себе высокие значения адгезионной прочности и тангенса угла механических потерь.

Целью данных исследований являлось изучение влияния дисперсных минеральных наполнителей на реологические свойства, процессы структурирования и вязкоупругие свойства эпоксиуретановых композиций.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и олигоэфиртрициклокарбоната на основе окиси пропилена, отверждаемые диэтилентриамином. Наполнителями были выбраны белая сажа (БС-50), технический углерод (ПМ-234), аэросил (А-175) и поверхностно-модифицированный аэросил (АМ-300). Сравнительную оценку эффективности разнодисперсных наполнителей проводили при условии обеспечения примерно одинаковой толщины прослойки полимера.

Вязкоупругие свойства полимеров изучали на крутильном маятнике - динамическом релаксометре в интервале температур от -120 до +100 ºС при частоте 1Гц. Теплофизические свойства исследовали с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК). Реологические исследования проводили на реовискозиметре Хепплера. Кинетические параметры процесса отверждения определяли диэлектрическим методом по изменению удельного объемного сопротивления.

Результаты проведенных исследований показали, что влияние наполнителей на изучаемый комплекс свойств эпоксиуретановых систем, в решающей мере, зависит от химической природы их поверхности. Так, например, в присутствии белой сажи БС-50 эффективная вязкость композиции выше на 35% и 70% по сравнению с аэросилом А-175 и гидрофобизированным аэросилом АМ-300 соответственно. Однако при введении обоих типов аэросилов значительно снижается скорость отверждения и увеличивается эффективная энергия активации процесса по сравнению с БС-50. Установлено, что значение максимума тангенса механических потерь (tgδ=0,97) для ненаполненной эпоксиуретановой композиции проявляется при температуре -40 ºС. Введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к повышению температуры стеклования (T_g). Так, при введении белой сажи БС-50 в количестве 10 об. % T_g повышается на 27 ˚С, модуль сдвига возрастает (G) на 25%, а величина tgδ снижается на 21 % (с 0,97 до 0,76). При введении аэросила А-175 (3 об.%) T_g повышается на 40 ºС, при этом значение максимума *tgδ* уменьшается на 5 % (с 0,97 до 0,92). По данным динамического анализа и ДСК для всех наполненных образцов наблюдается расширение температурной области стеклования на 10-20 ºС и уменьшение скачка теплоемкости по сравнению с ненаполненным полимером.

Таким образом, изменяя степень наполнения и природу наполнителя в композиции можно целенаправленно регулировать реологические свойства, процессы отверждения и демпфирующие свойства эпоксиуретановых полимеров.

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3-БИС(НИТРАТОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА

Тарасов А.Е., Ольхова О.М., Бадамшина Э.Р., Михайлов Ю.М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Известно, что оксетандиолы с азидометильными заместителями используются, в частности, в качестве прекурсоров при получении полиуретановых термоэластопластов. При этом необходимо использование олигомеров азидометильных оксетанов различной молекулярной массы с функциональностью по концевым гидроксильным группам, близкой к двум. Полимеризация оксетанов с азидометильными заместителями под действием эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) в присутствии этиленгликоля (ЭГ) позволяет получать олигооксетандиолы с концевыми гидроксильными группами. Кроме этого, в настоящее время большое внимание уделяется оксетановым блок-сополимерам неуретанового типа, которые могут быть получены катионной сополимеризацией оксетановых мономеров симметричного (3,3-бис(азидометил)оксетан) (БАМО) и несимметричного (3-азидометил-3-метилоксетана) строения) (АММО). Оксетан симметричного строения с нитратометильными заместителями 3,3-бис(нитратометил)оксетан (БНМО) также может выступать в качестве сомономера в сополимеризации с АММО или БАМО. Можно предположить использование олигодиолов БНМО в качестве прекурсоров при получении полиуретановых термоэластопластов. Однако до настоящего времени в литературе практически отсутствуют данные по полимеризации БНМО и его сополимеризации с различными циклическими эфирами и исследованию свойств образующихся полимеров и сополимеров.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение возможности получения олигомеров БНМО заданной молекулярной массы с функциональностью по концевым гидроксильным группам близкой к двум, и синтеза сополимеров БНМО с БАМО и АММО.

В ходе работы показано, что увеличение концентрации катализатора ЭТБ с 0,05 моль/л до 0,2 моль/л ускоряет протекание реакции и практически не влияет на молекулярную массу получаемого полимера: параметры ММР изменяются в пределах: Mn = 6000 – 8000, а Mw = 22000 – 23000.

Введение в реакционную систему ЭГ приводит к значительному снижению молекулярной массы (ММ) образующегося олигомера и замедлению процесса полимеризации. С увеличением концентрации ЭГ от 0,0 моль/л до 0,2 моль/л значения молекулярно-массовых параметров снижаются с Mn = 6100 Mw = 22500 до Mn = 800 Mw = 1100 При этом ММ образующегося олигомера слабо меняется с конверсией мономера. Это свидетельствует о том, что ЭГ в катионной полимеризации БНМО выступает в роли передатчика цепи. Следует отметить, что при концентрации ЭГ, превышающей концентрацию катализатора, БНМО не способен вытеснить ЭГ из его комплекса с катализатором и инициировать процесс полимеризации. Относительная константа передачи цепи ($k_{пер}/k_{рост}$), представляющая собой тангенс угла наклона зависимости обратной величины среднечисленной степени полимеризации $1/P_n$ от отношения начальных концентраций передатчика цепи к мономеру $[ЭГ]_0:[БНМО]_0$, равна 0,6.

Гомополимер БНМО, синтезируемый в отсутствие ЭГ, имеет температуру стеклования -2°С (Mn = 6100 Mw = 22500), что значительно сужает диапазон эксплуатационных температур изделий на основе полимера БНМО.

В результате сополимеризации БНМО с АММО или БАМО с мольным соотношением сомономеров 50:50 образуются сополимеры с параметрами ММР, близкими к таковым гомополимера БНМО: Mn = 7400 Mw = 28700 в случае сополимера АММО-БНМО и Mn = 7600 Mw = 41800 в случае сополимера БАМО-БНМО, при этом температура стеклования сополимеров существенно снижается : -48°С в случае сополимера АММО-БНМО и -35°С в случае сополимера БАМО-БНМО.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Тихонов Н.А.[1], Панкратова Л.Н.[2], Ужегов К.В.[2]
[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева*, *Москва, Россия*
E-mail: natikh@mail.ru

Цель работы – изучение механизма изменений теплофизических и механических свойств силоксановых блок-сополимеров под действием ионизирующих излучений. Объекты исследования – БСП общей формулы $[(CH_3)_2SiO]_m \bullet \{[C_6H_5SiO_{1,5}]_a[C_6H_5SiO(OH)]_{1-a}\}_n$ с соотношением ПДМС и ПФССО-блоков (m:n), равным 20:5, 20:10 и 20:30 соответственно: БСП 20:5; БСП 20:10, БСП 20:30. В составе БСП 20:5 присутствует ~8% октаметилциклотетрасилоксана ($Д_4$), в БСП 20:10 ~2,2 %, в БСП 20:30 $Д_4$ отсутствует. Нами показано, что при облучении БСП $Д_4$ конвертирует с образованием открыто-цепочечного катион-радикала. Образовавшийся катион-радикал вступает в реакцию с метильным радикалом матрицы ПДМС–блока, образуя сшивку. Такая сшивка существенно отличается от поперечной сшивки типа ≡Si-CH_2-CH_2-Si≡, образующейся при облучении ПДМС в без примеси $Д_4$ и заметно влияет на теплофизические и механические характеристики БСП 20:5 и в меньшей степени - БСП 20:10. Так, температура стеклования БСП 20:5 увеличивается с дозой со -120°C до -103°C, соответственно изменяются переходы холодной кристаллизации и плавления, появляются сложные пики, по-видимому, относящиеся к переходам, связанным с пришиванием открыто-цепочечного катион-радикала $Д_4$. В присутствии циклосилоксана $Д_4$ на температурных кривых наблюдаются переходы, характерные для $Д_4$. Так же изменяется дозная зависимость динамической вязкости и модуль упругости, с увеличением дозы растет величина относительного удлинения. Изменение теплофизических параметров БСП 20:10 незначительно зависит от присутствия $Д_4$, но существенно зависит от двукратного увеличения жесткого ПФССО блока – появляется вторая температура стеклования.

Изменение механических характеристик с дозой исследовалось только для БСП 20:5 и 20:10, поскольку БСП 20:30 представляет собой порошок.

ВЛИЯНИЕ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛЬ-ФРАКЦИЙ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шершнева И.Н., Эстрина Г.А., Гурьева Л.Л.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: inetochka@mail.ru

Изучение влияния γ-облучения на свойства полимеров, такие как ММР, образование геля и др., является актуальной задачей при изучении свойств композиционных материалов, так как позволяет коррелировать эти свойства со структурными характеристиками полимеров. В работе показано, что метод эксклюзионной хроматографии (ЭХ) позволяет выявлять изменения структурных характеристик полимеров для изучения механизма процессов, происходящих в полимерах при их радиационном облучении. В частности, с использованием метода ЭХ, были изучены два карбоцепных полимера разного строения: один, содержащий двойные связи в цепи - СКН, второй – насыщенный, содержащий гидроксильные группы в цепи - ПВС. Было показано, что в процессе облучения образование гель-фракций этих полимеров протекает по-разному. Предполагается, что эти различия связаны с тем, что СКН содержит большое число двойных С=С-связей в основной цепи, в то время как ПВС является полностью насыщенным полимером, содержащим большое число боковых гидроксильных групп. Поскольку двойные связи и гидроксильные группы, по-разному реагируют со свободными радикалами [1], дальнейшие превращения радикалов, образующихся в результате воздействия радиации на полимер, протекают по различным механизмам.

Методом ЭХ с использованием золь-гель анализа исследовалось влияние γ-облучения на изменение свойств этих 2-х полимеров, являющихся аппретами композиционных материалов (КМ) на основе термопластичных матриц, в частности, ПЭ и ПА6 [2]. Изучались зависимости доли золь-гель фракций и ММР полимеров СКН и ПВС в золе от дозы облучения вплоть до 400 кГр. В СКН и ПВС при облучении протекают преимущественно процессы сшивки с образованием гель-фракций, достигающих максимального содержания ~ 0,65 при малых дозах до 40 кГр в СКН и 100 кГр в ПВС. При дальнейшем увеличении дозы в обоих полимерах начинают преобладать процессы деструкциии, которые в СКН приводят к уменьшению доли гель-фракции вплоть до почти полного ее исчезновения, тогда как в ПВС доля гель-фракции остается практически постоянной, что предполагает, что процессы сшивки и деструкции в нем протекают с одинаковой интенсивностью. Значения Mn в золе в СКН при малых дозах возрастают, а при дальнейшем увеличении дозы слабо уменьшаются, оставаясь выше исходной величины, что говорит о преобладании процесса деструкции. Вместе с тем, значения Mw в золе в СКН возрастают непрерывно, по-видимому, вследствие образования разветвленных макромолекул. В ПВС величины Mn и Mw в золе резко уменьшаются при малых долях облучения, а при больших дозах (выше 100 кГр) наблюдается их постоянное и слабое уменьшение.

Показано, что содержание антиоксиданта в исходном СКН уменьшается при облучении за счет взаимодействия с радикалов полимера с образованием неактивных низкомолекулярных продуктов. Изучение получаемой при облучении структуры СКН, содержащего двойные связи в цепи полимера, методами ИК-спектроскопии, показало, что сшивание протекает с участием 1,2-; 1,4-связей, нитрильных групп сополимера и переходом в гель, а при деструкции наблюдается преимущественный переход этих групп в золь.

1. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров // Л.: «Химия». 1990.
2. *Шершнева И.Н., Лесничая В.А., Мурадян В.Е., Смирнов Ю.Н.* // Пластические массы. 2012. № 11. С. 45-50.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шершнёв В.А.[1], Джардималиева Г.И.[1], Кирюхин Д.П.[1], Жорин В.А.[2], Помогайло А.Д.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт химической физики РАН, Москва, Россия*
E-mail: femtos@mail.ru

Соли ненасыщенных карбоновых кислот являются типичными представителями металлосодержащих мономеров – соединений, включающих кратную связь, способную к раскрытию и ион металла, химически связанный с органической частью молекулы [1,2]. Карбоксилаты ацетиленового типа интересны своей способностью полимеризоваться в твёрдом состоянии, что определяется малыми расстояниями между реакционными ацетиленовыми центрами, а также присутствием бесконечной цепи коротких ацетилен-ацетиленовых контактов. Кроме того, в последние годы интерес к макромолекулярным карбоксилатам металлов заметно возрос ввиду возможности получать на их основе перспективные нанокомпозитные материалы [3].

В связи с этим мы решили рассмотреть карбоксилатные лиганды ацетиленового типа, основываясь на различных функциональных группах и протяжённости углеродной цепи с целью получить металлосодержащие полимеры и нанокомпозиты на их основе. Например, ацетилендикарбоновая кислота – простейший пример дикарбоновой кислоты ацетиленового типа, интересная наличием двух карбоксильных групп, находящихся в непосредственной близости от кратной связи. Благодаря системе сопряжённых связей, формирующихся на стадии полимеризации и последующих термических превращений, нанокомпозиты на основе ацетилендикарбоксилатов могут проявлять интересные магнитные, оптические и электрические свойства.

Мы разработали методы синтеза металлосодержащих мономеров на базе ряда ацетиленкарбоновых кислот и d-элементов (Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II)). Выявлены температурные области основных макростадий их термических превращений. Показано, что исследуемые ацетиленкарбоксилаты металлов способны к полимеризационным превращениям в твердом состоянии и в растворе при термическом и радиационном инициировании, а также при воздействии высокого давления в сочетании со сдвиговой деформацией. Полученные мономеры и полимеры исследовались методами ИК, КР, УФ-спектроскопии, ЯМР, масс-спектрометрии, термохимии.

Выявлено, что процесс топохимической полимеризации сопряжён с декарбоксилированием и в условиях последующего термолиза приводит к образованию нанокомпозитов. Микроструктура полученных нанокомпозитов представляет собой металлосодержащие наночастицы (10-20 нм), гомогенно распределённые в пиролизованной полимерной матрице. Они изучены с помощью методов магнитохимии и проявляют ферромагнитные и суперпарамагнитные свойства [4].

1. *А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева* Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. Физматлит, Москва, 2009, 400 с.
2. *А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. Химия, Москва, 1988.
3. *Michaelides, S. Skoulika* // Crystal Growth & Design, 2005, Vol.5, Iss. 2, pp. 529–533.
4. V. *A. Shershnev, G.V. Shilov, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, M. Izydorzhak, M. Leonowicz* // Macromolecular Symposia, Vol. 318-318, Iss. 1, pp. 180-186.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Шевченко К.Р., Кудашев С.В., Дронова В.М.,
Арисова В.Н., Даниленко Т.И., Желтобрюхов В.Ф.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Модификация полимеров с целью получения материалов с новыми или улучшенными свойствами привлекает постоянный интерес исследователей, поскольку исходные материалы часто не обладают комплексом свойств и характеристик, необходимых для того или иного их практического применения. Применение пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для производства материалов широкого профиля использования (упаковка, электротехника и электроника, газоразделительные и трековые мембраны) требует универсальных способов его стабилизации, что не достигается в настоящее время существующими поверхностными или объемными методами модификации органическими и минеральными структурами [1, 2].

Цель работы – изучение особенностей модификации пленок ПЭТФ 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1 для получения сложного полиэфира с улучшенным комплексом свойств.

Методами рентгеновской дифрактометрии «на отражение» в больших углах, ИК Фурье-спектроскопии с многократно нарушенным полным внутренним отражением, дифференциальной сканирующей калориметрии и атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии изучены особенности модификации ПЭТФ пленок 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1 и показано, что введение модификатора приводит к его комплексному воздействию на надмолекулярную структуру полимера, приводя к преимущественной ориентации гликольных остатков в транс-положение и повышению степени кристалличности, что благоприятно сказывается на возрастании степени структурного совершенства макромолекулярной системы, снижению дефектности поверхности и получении материалов с улучшенным комплексом механических, электрических, барьерных и влагостойких свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (соглашение №14.B37.21.1201).

1. *Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Селезнева Г. В., Рахимова Н. А., Желтобрюхов В. Ф.* // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 11. С. 1860-1866.
2. *Кудашев С. В., Рахимова Н. А.* Третья всерос. школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Наноинженерия». 13-15 окт. 2010 г. Москва, Калуга. 2010. С. 66-70.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Юльская Ю.В., Тертышная Ю.В., Ольхов А.А., Шибряева Л.С.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эммануэля РАН, Москва, Россия
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: moraxella@bk.ru

Среди множества полимеров, широко исследуемых в настоящее время, большой интерес представляют биоплимеры вообще, а в частности семейство полигидроксиалканоатов, к которым относится поли-3-гидроксибутират (ПГБ). Данный полимер является продуктом микробиологического синтеза, он абсолютно нетоксичен, а также имеет хорошие прочностные характеристики.

Известно, что химическая и физическая структура полиэфира определяет способность материала к биодеструкции. Так, например, высокая кристалличность материала может подавлять его способность к разложению, т.к. очень высокая плотность структуры мешает проникновению молекул воды и спор микромицетов почвы, например. Поэтому процесс формирования структуры материала представляет несомненный интерес.

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСМ-10М была изучена неизотермическая кристаллизация поли-3-гидроксибутирата при различных скоростях сканирования. Для анализа неизотермической кристаллизации были использованы различные подходы, среди которых уравнение *Avrami-Jeziorny*, метод *Ozawa* и метод *Mo.*

Полученные изотермы кристаллизации спрямляются в координатах уравнения *Avrami-Jeziorny*. С использованием этого уравнения определены параметры неизотермической кристаллизации ПГБ. Полупериод кристаллизации $t_{1/2}$ уменьшается с увеличением скорости охлаждения, т.е. процесс кристаллизации замедляется с уменьшением скорости охлаждения. Показатель *Avrami* равен 3, что соответствует трехмерному росту сферолитов. Нелинейная зависимость, полученная для данных кривых в координатах уравнения *Ozawa,* показывает, что данное уравнение неадекватно описывает процесс кристаллизации ПГБ. Расчеты, сделанные с помощью уравнения *Mo,* дают хорошие результаты. Определены параметры данного уравнения *b* и *F(t).* Параметр *b* и *F(t)* увеличиваются с увеличением относительной кристалличности. Это показывает, что за единицу времени меньшая скорость кристаллизации требуется, чтобы достигнуть определенной степени кристалличности.

Таким образом, уравнение *Ozawa* неудовлетворительно описывает кинетику неизотермической кристаллизации ПГБ. Тогда как уравнения *Avrami-Jeziorny* и метод *Mo* могут успешно применяться для описания данного процесса.

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛОВОГО РЯДА РАЗНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Юлусов В.В.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: yulusov@yandex.ru

В настоящей работе был применен наиболее универсальный метод синтеза, который охватывает большое число мономеров и не требует особых условий проведения процесса – псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). Анализ литературных данных показывает, что систематических исследований свойств сополимеров различной архитектуры на основе мономеров винилового ряда полученных методом ОПЦ-полимеризации не проводилось.

Были синтезированы сополимеры разной микроструктуры на основе мономерных пар: стирол – *н*- и *трет*-бутилакрилат, винилацетат – *н*- или *трет*-бутилакрилат, N-винилпирролидон и *н*-бутилакрилат и изучению влияния строения полимерной цепи на их свойства. Ранее мы уже подробно изучили закономерности гомополимеризации указанных мономеров этим методом. Различие в реакционной способности позволяет получить помимо блок- и статистических сополимеров также и градиентные сополимеры.

Установлено, что для всех указанных пар сомономеров в широком интервале составов мономерных смесей наблюдается линейный рост молекулярной массы с конверсией, а образующиеся сополимеры характеризуются низкими значениями коэффициента полидисперсности. Продукты реакции при введении в свежую порцию мономеров и инициатора способны выполнять функцию полимерных ОПЦ-агентов. Все это свидетельствует о псевдоживом характере процесса. Методом ИК-спектроскопии был определен состав сомономеров и на основе полученных данных выбраны образцы сравнения.

Изучены некоторые физико-химические свойства полученных сополимеров.

На основе сополимеров стирола с *трет*-бутилакрилатом были получены амфифильные сополимеры стирола с акриловой кислотой. Установлено, что независимо от строения указанные сополимеры не обладают поверхностной активностью на границе вода–воздух, при этом они образуют агрегаты в водном растворе, размер которых зависит от порядка расположения мономерных звеньев в цепи. В то же время градиентные сополимеры обладают большей поверхностной активностью на границе вода-циклогексан по сравнению с композиционно однородными и неоднородными статистическими сополимерами.

Для пары стирол и *н*-бутилакрилат показано, что образование сополимеров с высокой степенью градиентности возможно при содержании первого менее 30% мольн. При увеличении содержания стирола температура стеклования ($T_{ст}$) градиентных сополимеров растет быстрее, чем у статистических. Блок-сополимеры имеют заметно более низкую $T_{ст}$. Показано, что адгезионные свойства пленок синтезированных сополимеров зависят как от состава сополимера, так и строения цепи.

Изучена зависимость скорости гидролиза сополимеров винилацетата с акрилатами от состава и микроструктуры цепи.

Исследована зависимость размера агрегатов в растворах градиентных и статистических композиционно-неоднородных сополимеров N-винилпирролидона и *н*-бутилакрилата от концентрации. Показано, что величина ККМ определяется не только составом сополимера, но и зависит от метода его синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00640).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ

МЕДЬ – СВЯЗЫВАЮЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ ИЗ *METHYLOCOCCUS CAPSULATUS* (M)

Авдеева Л.В., Тухватуллин И.А., Гвоздев Р.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: tuman@cat.icp.ac.ru

Метан – один из главных парниковых газов. Поэтому исследования процессов его связывания имеют большое практическое значение. Главный механизм, снижающий содержание метана в атмосфере, связан с его усвоением метанокисляющими бактериями.

Если медь присутствует в среде роста метанокисляющих бактерий в виде комплекса, например, в виде добавки к боросиликатному стеклу, то извлекать ее способны только штаммы, вырабатывающие медь-связывающие соединения – метанобактин. Предполагается, что не все метанотрофы способны синтезировать метанобактин. В связи с чем цель работы заключалась в поиске такого низкомолекулярного Cu-связывающего соединения у метанокисляющих клеток *Methylococcus capsulatus* (M).

В ходе выполнения поставленных задач нами была проведена работа по выделению метанобактина из надосадочной фракции, полученной после разрушения и отмывки клеток *Methylococcus capsulatus* (M). Установлено, что при понижении концентрации NaCl, происходит агрегация и осаждение основных белков, а медь–связывающее соединение остается в растворе.

Также проведено выращивание метанокисляющих бактерий *M. capsulatus* (M) с внесением ряда изменений в условия выращивания, прописанных в регламенте (изменение скорости подачи минеральной среды, варьирование содержания металлов в минеральной среде) с целью подбора условий для секреции метанобактина в культуральную среду. В этих исследованиях анализировали культуральную жидкость после осаждения клеток, снятых с ферментера. В ходе проведенных исследований установлено, что при понижении содержания меди в культуральной среде до 5 мкМ и ниже наблюдается секреция метанобактина в культуральную среду. Спектр оптического поглощения выделенного метанобактина имел максимум поглощения при 220 или 280 нм. Других максимумов поглощения не наблюдали.

Таким образом, впервые показано, что клетки *M. capsulatus* (M) синтезируют медь-связывающее соединение.

ВЛИЯНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ

Балакина А.А., Мумятова В.А., Сень В.Д., Терентьев А.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: stasya.balakina@gmail.com

Известно, что активные формы кислорода (АФК) являются важными посредниками в путях клеточной гибели. Опухолевые клетки часто продуцируют большое количество АФК, что является следствием пониженной экспрессии антиоксидантных ферментов, таких как каталаза и марганцевая супероксиддисмутаза (Mn-СОД). Кроме того, АФК участвуют в пролиферации опухолевых клеток через активацию сигнальных путей митоза. Особое место занимает изучение роли АФК, анти- и прооксидантов в механизмах клеточной гибели, что позволит создавать новые препараты для таргетной терапии, основанные на изменении редокс-статуса клеток опухоли [1].

В ходе работы были исследованы цитотоксические соединения различного типа действия: комплекс платины(II) цисплатин, комплекс платины(IV) сатраплатин, аминонитроксильные комплексы платины(IV) – ВС-131 и ВС-149, а так же производные оксазолидинона (О-1, О-2) и триазола (М-1, М-2). Для исследования реакции антиоксидантной системы использовали две линии опухолевых клеток: MCF-7 (аденокарцинома молочной железа человека) и H1299 (немелкоклеточная карцинома легкого человека). Активность супероксиддисмутазы и каталазы определяли с помощью общепринятых биохимических методов, основанных на применении спектрофотометрической регистрации продуктов реакции.

При действии цитотоксических соединений различных классов обнаружено несколько типов ответов антиоксидантной системы, которые также зависели и от типа клеточной линии. Установлено, что комплексы платины(II) и платины(IV) различаются по своему воздействию на активность ферментов антиоксидантной системы, что, возможно, объясняется особенностями их накопления и биотрансформации в опухолевых клетках. Поскольку нитроксильные радикалы обладают как про- так и антиоксидантной активностью, то различия в ответе антиоксидантной системы можно объяснить наличием в структуре комплексов ВС131 и ВС149 нитроксильных радикалов разного строения.

Показано, что производные триазола и оксазолидинона не оказывают существенного влияния на активность супероксиддисмутазы и каталазы в клетках линии H1299. В клетках линии MCF7 наблюдали увеличение активности супероксиддисмутазы в присутствии соединений О1, О2 и М1 при 6 ч экспозиции. Важно, что увеличение активности супероксиддисмутазы сопровождалось отсутствием изменений, а в случае О2 – снижением активности каталазы.

Исследование экспрессии белка Mn-СОД при действии разных цитотоксических соединений не выявило существенных изменений в содержании Mn-СОД в клетках, независимо от линии клеток. Таким образом, наблюдаемые изменения в активности супероксиддисмутазы не связаны с изменением экспрессии белка Mn-СОД.

Для поддержания баланса АФК изменения в активности ферментов антиоксидантной системы должны происходить скоординировано. Однако подобные скоординированные изменения в активности этих двух ферментов при действии исследуемых соединений практически не обнаруживаются.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-04-31693 мол_а

1. *Neuzila J., Wanga X.-F., Donga L.-F., Lowc P., Ralphc S. J.* FEBS Letters, 2006, V. 580(22), p. 5125–5129.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФОТОХРОМНО-МЕЧЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ АГРЕГАЦИИ ТРОМБОЦИТОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Беликов Н.Е.[1,2], Демина О.В.[1], Лукин А.Ю.[2], Левин П.П.[1], Швец В.И.[2], Варфоломеев С.Д.[1], Ходонов А.А.[1,2]

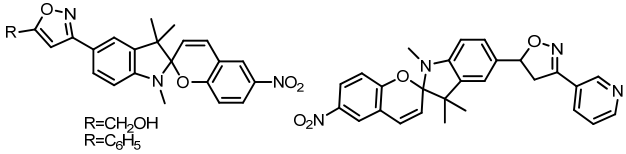
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия*

[2] *Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: nikolay@belikov.me

Актуальным направлением нанофотоники является синтез молекул, обладающих фотохромными свойствами, для нужд биоорганической и медицинской химии, а также медицины. Молекулы, содержащие фотохромную метку, необходимы для исследования механизмов действия лекарственных средств, для изучения механизма действия ферментов и рецепторов, для направленного ингибирования злокачественных опухолей и разработки методик лечения ряда заболеваний.

Нами был выполнен синтез 3 веществ класса 3,5-замещенных изоксазолов и их 4,5-дигидропроизводных, содержащих фотохромный спиропирановый фрагмент по С3- или С5-положению изоксазольного кольца, необходимых для исследования механизма действия этого класса веществ. Спектрально-кинетические характеристики синтезированных веществ были исследованы в двух растворителях – толуоле и этаноле.



Работа была частично поддержана грантом РФФИ для молодых ученых (проект 12-04-31190), грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (проект № МК-6901.2013.4) и государственным контрактом № 16.740.11.0177 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы».

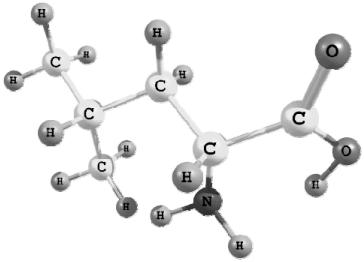
1. *Демина О.В., Варфоломеев С.Д., Вржещ П.В., Татаринцев А.В.* Патент РФ № 2088229. - 1997. Антиагрегационные средства. / МКИ А61 К 31/44.
2. *Демина О.В., Ходонов А.А., Швец В.И., Варфоломеев С.Д.* Агрегация тромбоцитов человека: молекулярно-кинетические механизмы и пути их регуляции. // Биологические мембраны. – 2002. – Т. 10, №2. – С. 115-152.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-ЛЕЙЦИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Дамрина К.В., Крутова О.Н., Кочергина Л.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ksu_4eson@mail.ru, kdvkonkpd@dsn.ru, kochergina@isuct.ru

Физико-химическое изучение растворов аминокислот и пептидов интересно тем, что они могут рассматриваться как модельные аналоги более сложных биосистем. В зависимости от химической природы боковых радикалов аминокислоты можно разделить на ароматические и алифатические, а так же не имеющие в боковом радикале неполярные или полярные функциональные группы. Специфические особенности отдельных аминокислотных остатков в белке обуславливаются природой (физико-химическими свойствами) их боковых радикалов, которые находятся в гидратированном состоянии.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран L-лейцин:



Это алифатическая аминокислота, содержащая неполярную незаряженную функциональную группу, участник многих биохимических реакций. По своему объему это одна из самых крупных аминокислот. Лейцин является незаменимой аминокислотой. Он применяется для лечения болезней печени, анемий и других заболеваний.

Нами определены тепловые эффекты растворения кристаллического L-лейцина в воде и в растворах гидроксида калия при 298,15 K прямым калориметрическим методом. Измерения теплот растворения кристаллического L-лейцина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Равновесный состав растворов рассчитывали на PC Pentium-3 с использованием программы RRSU.

Рассчитаны стандартные энтальпии образования L-лейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе, они являются ключевыми величинами в термохимии L-лейцина, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в растворах этого соединения. Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе, необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по теплотам растворения аминокислот и пептидов. Это позволило бы проверить аддитивность вкладов межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул.

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА КАМЕРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИОРЕАКТОРА

Замбалов С.Д., Яковлев И.А., Сиротинин Е.В., Скрипняк В.А., Козулин А.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: crouch@sibmail.com

Промышленное производство биопрепаратов представляет собой сложный комплекс взаимосвязанных физических, химических процессов и предполагает использование большого количества разнотипного оборудования. Биореакторы составляют основу биотехнологического производства. Сложности проектирования современных биореакторов, связаны с необходимостью решения сопряженных задач гидродинамики и механики деформируемого твердого тела. В настоящее время решение подобных задач выполняется численными методами.

Рассматривается элемент конструкции биореактора – камера распределения. Моделируется нестационарный гидродинамический процесс. Нестационарность процессов в биореакторе обусловлена наличием входных пульсации давления, создаваемых насосом. Нестационарность поля давления, в свою очередь, приводит к динамическому отклику стенок конструкции и, соответственно, обратному влиянию на течение.

В данной работе предложен комплексный подход для определения прочностных характеристик конструкции в ANSYS Mechanical с применением модуля вычислительной гидродинамики ANSYS CFX при использовании технологии FSI (Fluid Solid Interaction – газо-структурное взаимодействие).

Проведено совместное численное моделирование нестационарного течения жидкости на деформируемой расчетной сетке и расчет напряженно-деформированного состояния конструкции под воздействием динамических нагрузок при рабочем режиме работы биореактора. Для решения гидродинамической задачи использовался метод конечного элемента и двухпараметрическая k-ε модель турбулентности. Определяющим уравнением для задачи механики деформируемого твердого тела является общее уравнение движения .

В результате численного моделирования получены данные о полях скоростей и давлений внутри камеры распределения, а также параметрах динамической реакции конструкции в виде НДС на нестационарную гидродинамическую нагрузку. Полученные данные в виде рекомендаций отправлены в конструкторский отдел для последующей оптимизации конструкций биореакторов.

ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ

Климанова Е.Н., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.Е., Высторроп И.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: enklimanova@mail.ru

Гидроксамовые кислоты (ГК) характеризуются широким спектром биологической активности, в частности, ингибируют рост экспериментальных опухолей. Соединения класса ГК являются также ингибиторами гистоновых деацетилаз и матриксных металлопротеиназ, вовлеченных в канцерогенез, вследствие хелатирования иона металла активного центра фермента. Ингибиторы гистондеацетилазы, например, блокируют клеточный цикл злокачественных опухолей, задерживают их пролиферацию и ингибируют апоптоз [1].

Цель данной работы заключалась в изучении взаимозависимости структура – противоопухолевая активность in vivo в ряду новых спироциклических гидроксамовых кислот, полученных на основе глицина, DL-аланина, DL-валина и пиперидонов-4.

Строение продуктов установлено методами ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C, РСА. Изучена общая токсичность (LD_{50}) полученных спироциклических ГК.

Оценку противоопухолевой активности проводили методом комбинированной терапии на экспериментальной модели опухоли лейкемии Р388 (мыши линии BDF_1). В качестве цитостатиков использовали циклофосфан и цисплатин, которые применяли в низких дозах (ниже терапевтических). Препараты вводили внутрибрюшинно в виде водных растворов. Противоопухолевый эффект оценивали по увеличению средней продолжительности жизни и количеству выживших животных.

Исследование противоопухолевой активности полученных рацемических спироциклических ГК показало, что данные низкотоксичные соединения (LD_{50}>1000 мг/кг) являются эффективными адъювантами клинических цитостатиков [2, 3]. С увеличением конформационного объема алкильного заместителя исходной аминокислоты увеличивается адъювантный эффект спироциклической ГК и повышается противоопухолевое действие цитостатиков. Терапевтическая эффективность химиотерапии опухоли спироциклическими ГК, полученными на основе DL-валина, позволяет достичь 25-63% выживших животных.

Таким образом, показано, что спироциклические ГК повышают чувствительность опухоли лейкемии Р388 к действию клинических цитостатиков, что дает возможность применять последние в низких малотоксичных дозах.

Работа поддержана программой ОХНМ РАН «Медицинская химия» и проектом РФФИ №13-03-01142.

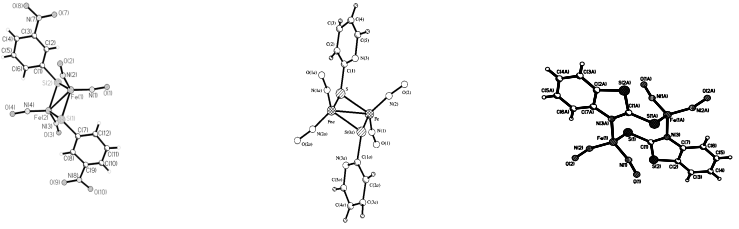
1. *Pontiki E, Hadjipavlou-Litina D.* Histone deacetylase inhibitors (HDACIs). Structure–activity relationships: History and new QSAR perspectives. Med. Res. Rev., 2012, 32, 1–165.
2. *Vystorop I.V., Konovalova N.P., Sashenkova T.E., Berseneva E.N., Chernyak A.V., Fedorov B.S., Kostyanovsky R.G.,* Mendeleev Commun., 2011, 21, 239-241.
3. *Высторроп И.В., Коновалова Н.П., Нелюбина Ю.В., Черняк А.В., Сашенкова Т.Е., Климанова Е.Н., Утенышев А.Н., Федоров Б.С, Шилов Г.В, Костяновский Р.Г.,* Известия АН, сер. хим., 2013, в печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОСТИ БИЯДЕРНЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ЛИГАНДАМИ - ТИОПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК

Князькина Е.В., Манжос Р.А., Санина Н.А., Кривенко А.Г.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: sanina@icp.ac.ru

Интерес исследователей к редокс-реакциям нитрозильных комплексов железа (НКЖ) связан с фундаментальной проблемой нахождения соответствия между строением этих комплексов и механизмом биологической активности их окисленных/восстановленных форм *in vivo*. Нерастворимость нейтральных биядерных комплексов в воде и физиологических растворах ограничивает их клиническое применение и требует разработки новых экспериментальных подходов для получения их биодоступных лекарственных форм. Одним из таких подходов является комплексное изучение редокс-реакций нейтральных форм нитрозилов состава $[Fe_2(SR)_2(NO)_4]$ и включает экспериментальное получение солевых (анионных/катионных) форм нитрозильных комплексов железа [1, 2].

В настоящей работе синтезированы и исследованы методом ЦВА в апротонных растворителях нейтральные биядерные НКЖ двух структурных типов общего состава $[Fe_2(SR)_2(NO)_4]$ с R=3-нитрофенилом, 2-меркаптопиридинилом, 2-меркаптобензтиазолилом.



I ***II*** ***III***

Рис.1. Молекулярные структуры ***I***, ***II*** (μ-S тип) и ***III*** (μ-N-C-S тип).

Установлено, что, более положительные редокс-потенциалы процесса восстановления комплексов ***I-III*** (см. табл.1)по сравнению с исследованными ранее НКЖ с ароматическими заместителями R: с фенилом ($E^{0/-1}_{эксп}$ = -0,60 В/СВЭ; с 4,6-диметил-2-пиримидилом ($E^{0/-1}_{эксп}$ = -0,59 В/СВЭ) и с 6-метилпиридилом ($E^{0/-1}_{эксп}$ =-0,51 В/СВЭ), открывают перспективу получения устойчивых анионных форм исследованных комплексов. В случае комплекса ***III*** следует выполнить дополнительные квантово-химические расчеты для определения устойчивости интермедиатов этого комплекса, образующихся при его одноэлектронном восстановлении. В работе предложены схемы процессов восстановления исследуемых комплексов ***I-III***.

Таблица 1. Величины потенциалов пиков окисления-восстановления комплексов ***I-III***.

комплекс	концентрация	E_{C1}, мВ нас.к.э.	E_{A1}, мВ	E_{C2}, мВ	E_{A2}, мВ	E_{C3}, мВ	E_{A3}, мВ	E_{C4}, мВ	E_{A4}, мВ
I	12 мг в 5 мл	-505	-435	-1110	-1010	-1500	-1405	-	-
II	5 мг в 5 мл	-620	-530	-660	-	-	-	-	-
III	5 мг в 5 мл	-460	210	-850	-770	-	-	-	-

1. Н. А. Санина, А.Г. Кривенко, Р.А. Манжос и др., *Изв. АН.Сер. хим.*(2012) 10, 1844;
2. R. Wang, M.A Camacho-Fernandez, W Xu et.al., *Dalton Trans.* (2009) 777.

РЕАКЦИЯ БЕЛКА p53 НА ДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

Комлева Н.В., Лапшина М.А., Сень В.Д., Терентьев А.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: komlevanataly@gmail.com

Опухолевый супрессор белок p53 регулирует транскрипцию своих генов-мишеней, продукты которых вовлечены в регуляцию клеточного цикла, репарацию ДНК, апоптоз, ингибирование ангиогенеза [1]. Целью работы было изучение экспрессии белка p53 в опухолевых клетках MCF7 (аденокарцинома молочной железы) при действии ряда комплексов платины разной структуры.

Экспрессию белка p53 в клетках MCF7 при действии комплексов платины исследовали в течение 24 часов после введения исследуемых комплексов. Цисплатин, сатраплатин и аминонитроксильный комплекс BC131 вызывают продолжительное повышение экспрессии белка p53. Максимум экспрессии наблюдается на 9-12 ч после введения комплексов. Аминонитроксильный комплекс платины BC146 вызывает кратковременное повышение экспрессии белка p53 с максимумом на 15 ч после введения комплекса. Таким образом, незначительные различия в структуре аксиальных лигандов комплексов BC131 и BC146 (отличия состоят в одной группе $–CH_2–$) приводят к изменению в динамике экспрессии белка p53. Поскольку наиболее очевидное следствие данной модификации состоит в изменении липофильности комплексов, мы полагаем, что обнаруженные различия в реакции белка p53 могут быть связаны с разной динамикой проникновения исследованных аминонитроксильных комплексов платины в клетки.

Динамика экспрессии p53 в ответ на действие комплекса BC131 зависит от концентрации этого комплекса. Показано, что повышение дозы приводит к существенному снижению интенсивности реакции белка p53 на действие комплекса BC131. Обнаруженное явление снижения реакции белка p53 при повышении концентрации аминонитроксильного комплекса платины(IV) связано, очевидно, с влиянием нитроксильного радикала. Из литературы известно, что многие клеточные реакции на действие комплексов платины связаны с активными формами кислорода (АФК) [2]. В работе [2] показана прямая связь между активными формами кислорода и активацией белка p53 в ответ на действие цисплатина. При использовании в дозе IC50 концентрация вносимого с комплексом BC131 нитроксильного радикала мала для подавления действия АФК. При повышении дозы комплекса BC131 концентрация вносимого нитроксильного радикала превышает пороговый уровень, что приводит к подавлению образования АФК и реакции белка p53. Полученные данные также служат подтверждением гипотезы о роли АФК в активации белка p53.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-04-31836 мол_а

1. *Stewart Z.A., Pietenpol J.A.* p53 signaling and cell cycle checkpoints // Chemical Research in Toxicology. 2001. V. 14. № 3. P. 243-263.
2. *Bragado P., Armesilla A., Silva A., Porras A.* Apoptosis by cisplatin requires p53 mediated p38α MAPK activation through ROS generation // Apoptosis. 2007. V. 12. P. 1733-1742.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО В ОБЪЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТА, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

Кузьмичева Л.А.[1], Титова Ю.В.[1], Гудкова А.Ю.[2]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановская государственная сельско-хозяйственная академия им. Академика Д.К.Беляева, Иваново, Россия*
E-mail: lak@isc-ras.ru

Целью работы было исследование стерилизующего действия газового разряда, инициируемого в объеме электролита на водные растворы. При горении разряда в плазменно – растворной системе генерируются активные окислительные агенты, такие как $OH^{\cdot}$, H_2O_2 . Кроме того разряд служит источником УФ-излучения и ударной волны

Разряд возбуждался в торцевых участках вертикально погруженных в раствор трубок, в которые помещены графитовые электроды. При прохождении тока образование зоны плазмы наблюдается в пространстве между электродом и срезом трубки. Схема плазмохимической ячейки представлена на рис. 1. В качестве рабочего электролита использовали 0.09% раствор NaCl. Объем обрабатываемого раствора составлял 500 мл, начальный ток разряда 1 А, время разрядной обработки – от 1 до 30 минут. Растворы исследовались на общую микробную обсеменённость по стандартным методикам.

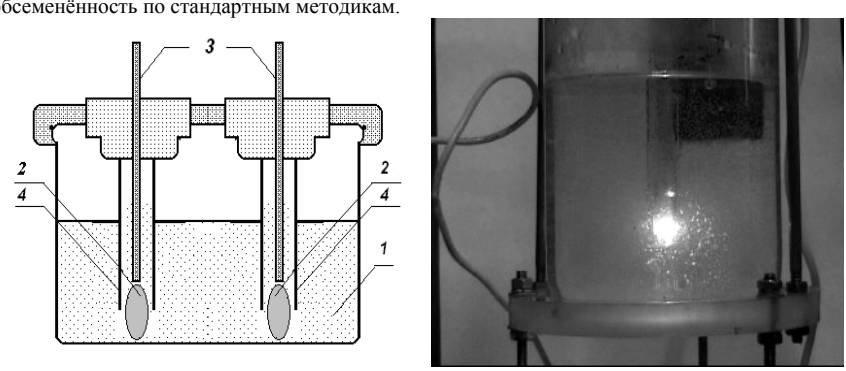


Рис. 1. Схема плазменно-растворной ячейки «торцевого» разряда: 1 – раствор электролита, 2 – зона плазмы, 3 – электроды,4 – диэлектрическая трубка.

Было установлено, что предварительная плазмохимическая активация электролита в течение 3 минут приводит к подавлению роста микроорганизмов в растворе.

Плазмохимическая обработка растворов может найти применение для процессов очистки воды от органических примесей, а также для стерилизации воды, водных растворов и объектов, помещенных в жидкую фазу

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31297 мол-а

ДЕЙСТВИЕ МЕТИЛРЕЗОРЦИНА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИЗОЦИМА: СТРУКТУРНЫЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Мартиросова Е.И., Плащина И.Г.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: mart@sky.chph.ras.ru

Ключевой проблемой в биотехнологии при использовании ферментов является поддержание на высоком уровне их каталитической активности и операционной стабильности. Широкое применение лизоцима в качестве бактерицидного агента служит причиной приобретения микроорганизмами устойчивости к его действию. Решением обоих аспектов проблемы может служить модификация структуры лизоцима с помощью слабых неспецифических взаимодействий с метилрезорцином (МР) - химическим аналогом одного из гомологов микробных ауторегуляторов, относящихся по химической природе к алкилированным оксибензолам (АОБ). Ранее продемонстрировано, что МР оказывает множественные эффекты на каталитические функции лизоцима. В частности, показано, что в концентрациях 10^{-7}–10^{-3}М МР вызывает повышение активности фермента в отношении специфического субстрата - бактериальных клеток *Micrococcus luteus* (до 120%), и неспецифических субстратов - дрожжевых клеток *Saccharamyces cerevisiae* (до 400%), коллоидного хитина (до 470%) и хитозана (до 200%). Таким образом, МР демонстрирует способность изменять субстратную специфичность лизоцима, повышая скорость гидролиза связей, неспецифических для данного фермента. Также эффект МР проявляется в расширении температурного и pH диапазона катализа лизоцима.

С целью установления природы наблюдаемых эффектов выполнено систематическое исследование влияния концентрации МР в 0,05М фосфатном буфере pH 7,4 на структурные и термодинамические параметры лизоцима. Методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии установлена способность МР понижать конформационную стабильность лизоцима, что проявляется в снижении свободной энергии денатурации в растворе. Установлена корреляция между понижением конформационной стабильности лизоцима и повышением скорости гидролиза им неспецифических субстратов. Методом изотермической микрокалориметрии смешения установлено, что энтальпия взаимодействия в системе белок-МР является отрицательной величиной, что указывает на преобладание в системе экзотермических взаимодействий, обусловленных, вероятно, образованием водородных связей между гидроксильными группами МР и полярными группами молекулы лизоцима. На основании полученной изотермы определены стандартные термодинамические функции связывания (ΔH_b^0 = -9,6·кДж/моль; ΔS_b^0 = -3,8 Дж/моль К; ΔG_b^0 = -8,5 кДж/моль). Рассчитанное значение эффективной константы связывания составило 26,6 M^{-1} при температуре 37°C. Обнаружена способность МР к самоорганизации в растворе по данным микрокалориметрии смешения (по изменению знака энтальпии смешения МР с растворителем с отрицательного на положительный при достижении концентрации МР 16,6 мМ) и результатам динамического светорассеяния, зафиксировавшего появление в растворе при той же концентрации МР частиц с эффективным гидродинамическим диаметром 220 нм. С помощью метода динамической капельной тензиометрии установлено, что МР обладает поверхностной активностью, а также способностью к формированию устойчивых адсорбционных слоев на границе воздух/вода. Адсорбционное поведение МР и его влияние на таковое лизоцима, а также характеристики его адсорбционных слоев коррелируют с условиями самоорганизации МР.

Сопоставляя данные по влиянию концентрации МР на ферментативную активность с результатами исследований по самоорганизации лиганда, можно предположить, что последняя служит стерическим препятствием для проникновения МР в активный центр лизоцима, вследствие чего дальнейшее увеличение концентрации лиганда в системе перестает влиять на активность фермента.

ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ В ТКАНЯХ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ МЫШЕЙ

Муханова А.Ф.
Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия
E-mail: muhanova87@list.ru

В работе представлены результаты исследования особенностей замедленной флуоресценции (*ЗФ*) и фосфоресценции экзогенных молекулярных зондов (молекул органических красителей) в нормальных и патогенных тканях молочной железы мышей линии BYRB. Обсуждаются возможные причины обнаруженных отличий кинетики ЗФ органических красителей в здоровых и патогенных тканях.

При нормальных условиях регистрируемая кинетика *ЗФ* складывается из термоактивированной флуоресценции (*ТЗФ)*, а также свечений, обусловленных аннигиляцией молекул синглетного кислорода и красителя (далее синглет-триплетная аннигиляция (*СТА*)) и триплет-триплетной (*ТТА*) аннигиляцией молекул красителей. Кинетическая кривая может быть описана выражением:

$$I_{ÇÔ}(t) = A_1 N_T(t) N_\Delta(t) + A_2 N_T^2(t) + A_3 N_T(t),$$

где A_1, A_2 и A_3 - неотрицательные константы, $N_T(t)$ – концентрация триплет-возбужденных молекул красителя, $N_\Delta(t)$ – концентрация синглетного кислорода.

Показано, что в обескислороженных тканях (в атмосфере азота) относительный вклад *ТТА* в *ЗФ* заметно больше в нормальной ткани больше, чем в патогенной. Причиной может быть меньшая вязкость цитоплазмы клеток нормальной ткани, в которой молекулы красителя более подвижны и вероятность их взаимодействия выше. Различия в вязкости цитоплазмы показаны в работах [1-2]. Полученные нами результаты подтверждают эти выводы и дают косвенный метод оценки вязкости цитоплазмы клеток.

Интенсивность и длительность свечения, обусловленного *СТА,* в здоровых и патогенных тканях отличаются, но относительный интегральный вклад этого процесса в кинетику *ЗФ* в разных тканях при малой концентрации кислорода одинаков. Равенство вкладов можно объяснить тем, что синглетный кислород в здоровых тканях расходуется быстрее за счет большей подвижности молекул в менее вязкой цитоплазме.

Молекулы красителей могут находиться как в мембране клеток, так и в цитоплазме. Наблюдаемые сигналы *ЗФ* представляют собой суперпозицию свечений молекул адсорбированных мембраной, связанных внутри- и межклеточными белками, и молекул, растворенных в цитозоле. При нормальных условиях кислород успевает «потушить» триплетные возбуждения молекул красителя в цитоплазме за время меньшее 1 мкс. Поэтому экспериментально (на временах больших 1 мкс) фиксируется только *ЗФ* от красителя, связанного белками и находящегося в мембране, где подвижность кислорода и доступность красителя для него значительно меньше.

Обнаруженные различия в характеристиках *ЗФ* в разных тканях, возможно, обусловлены отличиями в свойствах их мембран, а также внутри- и межклеточных белков. В нормальных условиях кинетика *ЗФ* определяется в основном процессами СТА и *ТЗФ* связанных люминофоров. Это предположение подтверждается отсутствием в наблюдаемом сигнале *ЗФ* вклада от *ТТА*, которая у связанных люминофоров и должна быть полностью «выключена».

1. *Charles Margraves, Kenneth Kihm, Sang Youl Yoon and other* // Biotechnology and Bioengineering, Vol. 108, No. 10, October, 2011.
2. *Yasuo Hashimoto and Naomi Shinozaki*, // The Journal of Histochemistry and Cytochemistry, Vol. 36, No. 6, p. 609-613, 1988.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КУМАРИНСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ-КВАНТОВ

Николаева В.В., Пхйьо Мьинт У, Антропова И.Г.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: valli888@bk.ru

Известно, что кумарины обладают флуоресцирующей способностью. Соединения кумаринов применяют при конструировании различных перестраиваемых сред лазера, используют как нелинейные оптические хромофоры. Фотофизические свойства этих соединений зависят от природы и положения заместителей в молекуле, а также от растворителей. Обнаружено, что природа растворителей и заместителей изменяет максимум длины волны флуоресценции, квантовый выход, время жизни, поляризацию и возбуждённое состояние дипольного момента кумаринов.

В состав лекарственных растений входит много биологически-активных соединений полифенольной природы. Наше внимание уделено кумарину и его производным. Известно, что в состав донника лекарственного и багульника болотного входят кумарины. Их наличие подтверждено методами спектрофотометрии, высоко-эффективной жидкостной хроматографией.

В работе использованы водный и водно-спиртовый растворы синтетического кумарина, а также водно-спиртовые экстракты донника лекарственного и багульника болотного. Анализировали образцы на приборе спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама», длина оптического пути 1 см; диапазон регистрации спектров флуоресценции от 280 нм до 720 нм при возбуждении светом 280 нм. Облучение растворов произведено на установке РХМ-γ-20 в РХТУ имени Д.И. Менделеева при мощности поглощенной дозы 0.09±0.02 Гр/с по дозиметру Фрике.

Обнаружено, что в спектрах флуоресценции в водном растворе кумарина при уменьшении концентрации (от 10^{-6} до 10^{-3}) интенсивность флуоресценции кумарина возрастает при максимуме флуоресценции 390 нм при возбуждении светом 280 нм. Под действием ионизирующего излучения дозой 0.32 кГр на водный раствор кумарина зарегистрирован новый максимум длины волны при 450 нм в спектрах флуоресценции, что свидетельствует об образовании гидроксипроизводного кумарина в результате радиационно-химического превращения.

Исследованы спектры флуоресценции аэрированных 40%-ных этанольных экстрактов лекарственных растений до и после облучения дозой 0.32 кГр. В растворах экстрактов донника лекарственного зарегистрирован максимум флуоресценции при 410 нм, интенсивность равна 0.9 отн.ед., после действия ионизирующего излучения веществ уменьшается на 22 %; новых продуктов не обнаружено; в багульнике болотном в спектрах флуоресценции зарегистрирован максимум длины волны при 455 нм, интенсивность составила 0.06 отн.ед.

1. *Rajesh Giri* // Spectrochimica Acta Part A. Vol. 60, 2004. – PP. 757–763
2. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. пособие для фармацевтических вузов /Ладыгина Е. Я., Сафронич Л. Н., Отряшенкова В. Э. и др. Под ред. Гринкевич Н. И., Сафронич Л. Н. — М.: Высшая школа, 1983.— 176 с.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ДИАДЫ ФУЛЛЕРЕН-КРАСИТЕЛЬ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Рыбкин А.Ю., Баринов А.В., Горячев Н.С., Белик А.Ю., Файнгольд И.И., Костюк Г.В., Терентьев А.А., Корнев А.Б., Трошин П.А., Котельников А.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: alryb@icp.ac.ru

Фотодинамическая терапия представляет собой новый активно развивающийся неинвазивный метод лечения онкологических заболеваний. Данный метод имеет высокую селективность, слабое побочное действие и вызывает небольшую нагрузку на здоровые ткани организма.

Производные фуллерена являются перспективными соединениями для применения в подобной терапии, так как способны при возбуждении светом с высоким (~100%) квантовым выходом переходить в триплетное состояние, тем самым эффективно генерировать активные формы кислорода [1], которые способны привести к повреждению ДНК, белков, мембран опухолевых клеток [2]. Однако применение чистого фуллерена в фотодинамической терапии сильно ограничено из-за его слабого поглощения в красной области спектра (650–1000 нм), которая является наиболее подходящей для данной терапии.

Одним из способов решения этой проблемы является присоединение к фуллерену молекулы красителя, способного поглощать квант света в красной области спектра и передавать энергию возбуждения на фуллерен.

В рамках предложенного подхода были синтезированы две диады на основе полизамещенных производных фуллерена (ППФ): ППФ-рубоксил и ППФ-флуоресцеин.

Фотодинамическая активность исследуемых соединений оценивалась по генерации O_2^- при облучении светом реакционной смеси, в которой также находились NADH, NBT и EDTA [1]. Было обнаружено, что фотодинамическая активность исследуемых диад ППФ-краситель значительно превышает активность индивидуальных молекул ППФ и красителей.

Методами абсорбционной спектроскопии, флуориметрии и кинетической флуоресцентной спектроскопии показано, что в структуре исследуемых диад происходит эффективная дезактивация синглетных возбужденных состояний красителя за счет переноса возбуждения или электрона на фуллерен. Мы полагаем, что это является причиной значительного увеличения фотодинамической активности ППФ и красителя в структуре диады при возбуждении такой диады в полосе поглощения красителя.

Способность диад вызывать повреждение ДНК исследовали на плазмидной ДНК pET, выделенной из *Escherechia coli*. Для этого был использован метод горизонтального электрофореза в агарозном геле. Было обнаружено, что исследуемые диады ППФ-краситель вызывают разрыв цепочки ДНК при облучении светом в полосе поглощения красителя и в присутствии NADH.

Наблюдаемый эффект увеличения фотодинамической активности и способность вызывать повреждение ДНК обуславливает перспективность создания подобных гибридных диад на основе фуллеренов и красителей как новых эффективных фотосенсибилизаторов для применения в медицине.

Исследования поддержаны грантами РФФИ (№ 10-03-00687; № 12-04-31678 мол_а) и Программой Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

1. Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A., et al. Active Oxygen Species Generated from Photoexcited Fullerene (C_{60}) as Potential Medicines: O_2^- versus $^1O_2$ // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 12803-12809.
2. Mroz P., Pawlak A., Satti M., et al. Functionalized fullerenes mediate photodynamic killing of cancer cells: Type I versus Type II photochemical mechanism. // Free Radic. Biol. Med. 2007. Vol. 43. № 5. P. 711-719.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ НЕЙРОПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Смолина А.В.[1], Полетаева Д.А.[1], Файнгольд И.И.[1], Рыбкин А.Ю.[1], Болкунов А.В.[2], Ванькин Г.И.[2], Замойский В.Л.[2], Трошин П.А.[1], Григорьев В.В.[2], Котельникова Р.А.[1], Котельников А.И.[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: ansmolina@gmail.com

Среди широкого спектра различных нейродегенеративных заболеваний болезнь Альцгеймера (БА) является наиболее распространенной формой старческого слабоумия. Характерной особенностью БА является постепенное неуклонное прогрессирование расстройств памяти. Наиболее часто БА подвергаются люди в пожилом возрасте, среди людей старше 85 лет – это около 47 % случаев. До сих пор не разработаны лекарственные препараты, позволяющие предотвратить или излечить это заболевание. Особое внимание должно уделяться подходам, которые опираются на представления о молекулярных механизмах развития БА и позволяют направленно создавать препараты, сочетающие в себе когнитивно-стимулирующие и нейропротекторные свойства.

Работа посвящена изучению молекулярных механизмов нейропротекторного действия водорастворимых полизамещенных производных фуллерена C_{60} (ВППФ), обладающих широким спектром биологической активности, с целью создания на их основе препаратов нового поколения для лечения нейродегенеративных заболеваний. Исследование проводится комплексно, с применением биохимических методов, электрофизиологического метода patch-clamp и поведенческих тестов.

Важнейшими критериями при экспресс скрининге химических соединений для разработки и создания на их основе лекарственных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний являются: антиоксидантная активность и ингибирующее действие на каталитическую активность митохондриального фермента окислительного дезаминирования биогенных аминов - моноаминоксидазы В (МАО-В).

В работе исследована антиоксидантная и антирадикальная активность ряда ВППФ, а также их влияние на каталитическую активность МАО-В и МАО-А. Для дальнейших исследований на нейропротекторную активность были отобраны ВППФ КВ-452, ТР-1107, обладающие антиоксидантными и антирадикальными свойствами.

Показано, что КВ-452, ингибирующее каталитическую активность как МАО-В, так и МАО-А, вызывает увеличение амплитуды каинат-вызванных токов AMPA рецепторов в нейронах Пуркинье мозжечка крыс и оказывает когнитивно-стимулирующее действие, улучшая память животных при введении ВППФ в малых дозах - 1мг/кг. ТР-1107, ингибирующее МАО-В и активирующее МАО-А, также вызывает увеличение амплитуды каинат-вызванных токов AMPA рецепторов и в дозе 1 мг/кг улучшает память животных. Полученные результаты позволяют предложить ВППФ КВ-452 и ТР-1107 для углубленных исследований в качестве препаратов для лечения БА и других нейродегенеративных заболеваний.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 12-04-31678 мол_а), Программы ОХНМ - 09 “Медицинская химия”.

ВЛИЯНИЕ ЛИПОФИЛЬНОСТИ ЛИГАНДОВ НА NO-ДОНИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ БИЯДЕРНЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ

Соколова Е.М., Руднева Т.Н., Нешев Н.И., Психа Б.Л., Санина Н.А., Блохина С.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: sem89@icp.ac.ru

Оксид азота в качестве сигнальной молекулы осуществляет в организме важнейшие биологические функции, связанные с модуляцией уровня кровяного давления, ингибированием тромбообразования, передачей нервных импульсов, неспецифической иммунной защитой. Установлено, что недостаточность ферментативного синтеза оксида азота лежит в основе патогенеза многих сердечно-сосудистых заболеваний, фармакологическая коррекция которых может осуществляться с помощью экзогенных доноров оксида азота.

В работе исследованы представители нового класса синтетических доноров оксида азота - биядерные нитрозильные комплексы железа (БНКЖ), состава $[Fe_2(SR)_2(NO)_4]$, где R – SO_3, пиримидин-2-ил, 1-метил-имидазол-2-ил, бензотиазол-2-ил, цистеамин, пеницилламин. Целью работы было изучение кинетики донирования оксида азота БНКЖ в условиях, моделирующих внутреннюю среду кровеносного сосуда, когда в качестве естественной ловушки оксида азота выступает популяция эритроцитов.

Была изучена кинетика образования внутриэритроцитарного метгемоглобина в суспензиях эритроцитов с различным уровнем гематокрита (процентное содержание клеток в объеме суспензии) в присутствии шести БНКЖ. По кинетическим данным оценивали уровень метгемоглобина в системе к 3-й минуте (начальная скорость) и определяли эффективную константу скорости первого порядка образования метгемоглобина. По указанным характеристикам оценивали NO-донирующую способность БНКЖ. Для пяти из шести изученных БНКЖ начальная скорость образования метгемоглобина зависела от уровня гематокрита: с увеличением гематокрита скорость вначале возрастала, а затем монотонно снижалась. Эффективная константа скорости образования метгемоглобина монотонно снижалась с увеличением гематокрита. Таким образом, NO-донирующая способность указанных БНКЖ в присутствии эритроцитов не является постоянной величиной, а зависит от гематокрита суспензии, уменьшаясь по мере его увеличения. В то же время для одного из изученных комплексов, который содержал в качестве лигандов пеницилламин, какой-либо зависимости NO-донирующей способности от гематокрита суспензии установлено не было.

С учетом того, что разложение БНКЖ в водной среде происходит по механизму гидролиза, предполагается, что наблюдаемое в эксперименте снижение NO-донирующей способности БНКЖ по мере увеличения гематокрита суспензии может происходить в результате адсорбции комплекса на поверхности клетки, приводящей к ограничению его контакта с водной средой. Для анализа склонности БНКЖ адсорбироваться на биомембранах были использованы сделанные нами теоретические оценки величин логарифма коэффициентов распределения в системе октанол-вода ($P_{O\text{-}W}$) для лигандов, входящих в состав изучаемых комплексов. По указанному критерию комплекс, содержащий в качестве лигандов пеницилламин, в отличие от остальных БНКЖ, оказался высокогидрофильным. Поэтому высокий уровень сольватации данного комплекса в водной среде, по-видимому, сводит к минимуму влияние эффектов адсорбции на NO-донирующую способность указанного комплекса в суспензии эритроцитов.

Учет влияния фактора липофильности лигандов на скорость разложения БНКЖ в биологических средах позволит в дальнейшем регулировать и, при необходимости, минимизировать степень влияния среды на NO-донирующую способность БНКЖ.

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНЫ КАК КОНТРАСТИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ МРТ - ДИАГНОСТИКИ: МЕМБРАНОТРОПНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА.

Файнгольд И.И.[1], Полетаева Д.А.[1], Черняк А.В.[1], Корнев А.В.[1], Трошин П.А.[1], Кареев И.Е.[1], Романова В.С.[2], Котельникова Р.А.[1], Бубнов В.П.[1], Ягубский Э.Б.[1], Котельников А.И.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: ifaingold@mail.ru

Проблема создания контрастирующих агентов является очень актуальной, поскольку магнитно-резонансная томография (МРТ) широко применяется в медицине для диагностики заболеваний органов человека. В институте проблем химической физики РАН разработан метод синтеза эндометаллофуллеренов с гадолинием $Gd@C_{82}$ в анионной форме, на основе которых методом селективной модификации получены новые водорастворимые эндометаллофуллерены (ЭМФ): $Gd@C_{82}(OH)_x$, $Gd@C_{82}$-H Pro, $Gd@C_{82}$-Hydroxyethyl Pro, $Gd@C_{82}$-Maleimide Pro. В работе представлены их мембранотропные и релаксационные свойства.

Важной задачей современной физико-химической биологии и фармакологии является изучение механизмов взаимодействия потенциальных препаратов с биологическими мембранами в организме. Локализацию экзогенных соединений в мембране и вызываемые ими структурные изменения можно определить по регистрации изменения параметров флуоресценции гидрофобного люминесцентного зонда пирена, встроенного в структуру модельных мембран фосфатидилхолиновых липосом. При введении пирена в структуру липосом регистрировался спектр флуоресценции зонда, состоящий из нескольких пиков в диапазоне 350–400 нм, относящихся к мономерной форме пирена, и пика в диапазоне 430–500 нм, соответствующего его эксимерной форме. При титровании пирена исследуемыми ЭМФ наблюдалось эффективное тушение флуоресценции зонда. Для анализа данных использовалась константа равновесия комплекса ЭМФ-пирен k_p. Значения k_p лежат в диапазоне 10^5-$3\cdot10^5$ M^{-1}, что указывает на эффективное взаимодействие ЭМФ с молекулами пирена. Следует также отметить, что при титровании пирена ЭМФ наблюдалось увеличение коэффициента эксимеризации, значение которого находится в обратной зависимости от микровязкости среды. Таким образом, показано, что исследуемые ЭМФ встраиваются в мембрану фосфатидилхолиновых липосом, уменьшая ее микровязкость.

Релаксационные свойства ЭМФ определяются способностью атомов гадолиния, взаимодействовать со сфероидом фуллерена и тем самым снижать времена релаксации контактирующих с соединением протонов водной среды. Релаксационную способность малотоксичных (in vivo) ЭМФ определяли по их влиянию на время спин-решеточной релаксации протонов воды. Коэффициенты релаксации R для водных растворов $Gd@C_{82}(OH)_x$, $Gd@C_{82}$-H Pro, $Gd@C_{82}$-Hydroxyethyl Pro, $Gd@C_{82}$-Maleimide Pro составили соответственно: 3,695 $мМ^{-1}с^{-1}$; 0,945 $мМ^{-1}с^{-1}$; 0,757 $мМ^{-1}с^{-1}$ и 1,091 $мМ^{-1}с^{-1}$.

Таким образом, представленные ЭМФ способны встраиваться в структуру модельных мембран, обладают низкой токсичностью (in vivo) и по своим релаксационным свойствам сопоставимы с контрастирующим препаратом «магневист», при этом $Gd@C_{82}(OH)_x$ в ряду исследуемых ЭМФ имеет наибольший коэффициент релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (№ 12-04-31678 мол_а)

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ И ФУНКЦИЯМИ

РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ZrO_2-CeO_2-ReO_x (R=Y, Pr, Tb)

Арсентьев М.Ю., Коваленко А.С., Тихонов П.А., Калинина М.В., Морозова Л.В., Ковалько Н.Ю., Хламов И.И., Шилова О.А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ars21031960@gmail.com

Вопрос качества воздуха является актуальным во всех областях промышленной экологии, таких как, безопасность труда, контроль технологических параметров на заводах и производстве, пожарно-охранная безопасность, вентиляция и кондиционирование помещений, контроль качества воздуха в бытовых устройствах фирм и компаний, контроль и анализ выхлопа двигателя современного автортранспорта, использующего двигатель на обедненной смеси.

Анализ мирового рынка по производству сенсоров показывает, что потребность ряда зарубежных фирм в сенсорах двуокиси углерода, метана, влажности для систем климат-контроля, составляет миллионы штук в год и эта потребность с годами будет только возрастать.

Современными методами низкотемпературного синтеза - золь-гель методом, химическим осаждением, методом совместной кристаллизации в сочетании с механическим активированием, позволяющие снизить агломерацию частиц порошков и температуру спекания ультрадисперсных пористых пленок с высокой пористостью, а также спрей-пиролизом и ионным наслаиванием получены наноструктурированные толстые оксидные пленки в системе ZrO_2-CeO_2-ReO_x (R=Y, Pr, Tb) с кубической структурой и размером кристаллитов – 10-12 нм.

По данным рентгенофазового анализа при 600°C диоксид церия и твердый раствор состава $10ZrO_2$-$90CeO_2$ (мол. %) кристаллизуются в кубической гранецентрированной структуре типа флюорита со средним размером кристаллитов ~11-13 нм (расчет выполнен с использованием программного комплекса TOPAS). Фазовый состав порошка, содержащего 70 мол. % CeO_2 и 30 мол. % ZrO_2, состоит из трех фаз: твердый раствор на основе CeO_2 (средний размер кристаллитов ~10 нм) следы моноклинной фазы на основе ZrO_2 (~5%).

С использованием метода функционала плотности DFT смоделированы окислительно-восстановительные свойства данных системы, а именно получены количественные значения энергии активации восстановления флюоритовых твердых растворов в системе CeO_2-ZrO_2. На основе полученных значений энергии активации восстановления спрогнозированы составы, обладающие наибольшей чувствительностью. Эти теоретические данные коррелируют с экспериментальными результатами измерения электропроводности на воздухе и в восстановительной среде (CO_2+CO). Полученные наноразмерные, оксидные пленки обладают высокими быстродействием – 5-6 сек. и чувствительностью.

Полученные в работе оксидные резистивные сенсоры обладают высокими чувствительностью и быстродействием и перспективны в качестве резистивных сенсоров для регистрации сред с пониженным Po_2., а метод компьютерного моделирования методом функционала плотности DFT позволяет осуществлять поиск и предсказывать свойства новых материалов для газовых сенсоров.

КОМПОЗИТНЫЙ ЭФФЕКТ
В СИСТЕМАХ $(1\text{-}x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InMO_6$ (M = Nb^{5+}, Ta^{5+})

Белова К.Г., Алябышева И.В., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: kaji@mail.ru

Одним из актуальных направлений химического материаловедения является поиск новых твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью, поскольку данные соединения могут использоваться в качестве функциональных материалов в различных электрохимических устройствах. К подобным соединениям относят, например, сложный оксид $Ba_2In_2O_5$ со структурой перовскита и твердые растворы на его основе.

В ходе исследований квазибинарного разреза $Ba_2In_2O_5$ - Ba_2InMO_6 (M = Nb^{5+}, Ta^{5+}) установлено, что не происходит образования твердых растворов при замещении индия на ниобий и тантал $Ba_2(In_{1-x}M_x)_2O_5$. Очевидно, участок фазовой диаграммы $Ba_2In_2O_5$-Ba_2InMO_6 характеризуется эвтектическим характером взаимодействием. Формирование гетерофазных образцов состава $(1\text{-}x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InMO_6$ (где M = Nb^{5+}, Ta^{5+}) проводили путем их нагревания выше температуры плавления эвтектики 1400°C. При этом происходило образование эвтектического расплава с последующим формированием особой микроструктуры при охлаждении.

По данным ИК- и масс-спектроскопии установлено, что образцы во влажной атмосфере способны к поглощению воды из газовой фазы, при этом максимальная степень гидратации с увеличением параметра x закономерно уменьшается.

Была исследована проводимость данных систем в широком температурном интервале (300-900°C) при варьировании pH_2O и давлений кислорода. Системы обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости. Во влажной атмосфере растет доля ионного переноса за счет появления протонной составляющей проводимости.

Концентрационная зависимость электропроводности образцов $(1\text{-}x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InMO_6$ носит немонотонный характер: при малых значениях x электропроводность существенно возрастает и на 2-3 порядка превышает значения, полученные для фаз $Ba_2In_2O_5$ и Ba_2InMO_6 (x = 0.2, 0.3); при более высоких значениях x, когда растет содержание фазы Ba_2InMO_6, электропроводность падает. Подобное поведение наблюдается как в сухой, так и во влажной атмосферах.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИБРИДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Берлякова А.А.[1], Жильцов А.С.[2], Горбацевич О.Б.[2], Казакова В.В.[2], Серенко О.А.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия*
E-mail: oserenko@yandex.ru

Изучение физической природы свойств гетерогенных материалов, поиск принципиальных путей управления и оптимизации их характеристиками составляют научную сущность любой области материаловедения, в том числе и полимерной. В настоящее время перспективным способом модификации свойств полимеров является введение наноразмерных наполнителей. Однако наполнение полимеров наночастицами сопровождается рядом трудностей, связанных с агрегацией наноразмерных включений из-за их избыточной поверхностной энергии. Один из способов снижения поверхностной энергии наноразмерных частиц – это модификация их поверхности путем прививки функциональных групп, термодинамически совместимых с дисперсионной средой, в случае полимерных композитов – с матричным полимером. Направленное изменение химической структуры поверхности наночастиц указанными группами обеспечит энергетический выигрыш системы при контакте полимер-частица (при адсорбции полимерных цепей, образовании водородных связей, ван-дер-ваальсового взаимодействия и т.д.) по сравнению со взаимодействием наночастиц между собой.

В качестве матричного полимера в настоящей работе использован полилактид - биоразлагаемый, биосовместимый полимер, который может производиться из ежегодно возобновляемых ресурсов. Потенциальный спектр применения полилактида достаточно широк, начиная от производства изделий для медицины, заканчивая упаковочными материалами и товарами бытового назначения. По этой причине возможности его модификации нанразмерными частицами представляют самостоятельный интерес.

В качестве наполнителей применяли частицы силиказоля с γ-гидроксипропильными поверхностными группами; размер частиц составлял 1.4, 1.8 и 3.4 нм. Смешение наполнителя и полимера проводили в двухшнековом лабораторном экструдере при температуре 190^0С. Концентрацию частиц изменяли от 1 до 20 мас.%.

Установлено, что введение нанонаполнителя приводит к снижению температуры стеклования материалов. Пластифицирующий эффект зависит от размера гибридных частиц и увеличивается с уменьшением их диаметра. Введенные частицы помимо роли пластификатора выполняют и функцию нуклеирующих агентов, снижая температуру кристаллизации матричного полимера. Комплексное влияние гибридных наноразмерных частиц на полилактид вызвано присутствие на их поверхности γ-гидроксипропильных функциональных групп. Их присутствие с одной стороны, приводит к повышению энтропии системы и, как следствие, понижению температуры стеклования композита, а с другой – повышает уровень адсорбционного взаимодействия между матричным полимером и частицей, что способствует снижению температуры кристаллизации полимера.

Таким образом, наполнение полилактида гибридными наноразмерными частицами позволяет направленно регулировать характеристиками композиционного материала на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-03-01083-а, 12-03-00922-а)

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕЛКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Бычкова А.В., Пронкин П.Г., Леонова В.Б., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: anna.v.bychkova@gmail.com

Перспективным направлением применения магнитных наночастиц (МНЧ) в биологии и медицине является конструирование магнитоуправляемых наносистем для векторной доставки лекарственных препаратов к клеткам-мишеням, для магнитно-резонансной томографии, гипертермии, клеточной и молекулярной сепарации [1]. Для реализации большинства задач требуется создание на поверхности наночастиц покрытий, состоящих из молекул биологической или синтетической природы и удовлетворяющих ряду требований (биосовместимость, возможность локализации наносистем в биологических мишенях и др.). В настоящей работе закрепление белковых покрытий из сывороточного альбумина, тромбина, иммуноглобулина G на поверхности МНЧ магнетита осуществлено с привлечением нового оригинального способа [2]. В основе способа лежит свойство белков подвергаться химической модификации с образованием межцепочечных ковалентных связей под действием свободных радикалов, генерируемых локально на поверхностях наночастиц под действием инициатора, в качестве которого может выступать пероксид водорода.

С использованием комплекса методов (динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, а также впервые с привлечением ЭПР-спектроскопии спиновых меток и ферромагнитного резонанса [3, 4]) количественно исследована адсорбция макромолекул на поверхности наночастиц, доказана устойчивость покрытий, проведена оценка избирательности процессов свободнорадикального сшивания белка. Установлен факт формирования покрытий вокруг индивидуальных наночастиц. Доказано сохранение функциональных свойств белков в составе покрытия [5].

В настоящее время осуществляется разработка подходов к оценке сохранения нативных свойств макромолекул в составе белковых покрытий с использованием флуориметрических измерений [6]. Получены данные о доступности белка для флуоресцентных красителей-зондов на поверхности наночастиц. Показано, что сывороточный альбумин в составе покрытия сохраняет свойства, близкие к нативным. С использованием красителей-зондов определена доля адсорбционно связанного белка и исследована кинетика адсорбции белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант № 12-03-31452.

1. *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Успехи Химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1026-1050.
2. *Розенфельд М.А., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Леонова В.Б., Ломакин С.М., Макаров Г.Г.* Способ получения белковых покрытий на поверхностях твердых тел, содержащих ионы металлов переменной валентности. Заявка на получение патента РФ № 2011136972, приоритет от 08.09.2011.
3. *Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П., Коварский А.Л.* // Химическая физика. 2010. Т.29. № 6. С.87-91.
4. *Бычкова А.В., Розенфельд М.А., Леонова В.Б., Сорокина О.Н., Ломакин С.М., Коварский А.Л.* // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. № 1. С. 9-16.
5. *Бычкова А.В., Леонова В.Б., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т. IV. № 3 (12). С. 46-51.
6. *Пронкин П.Г., Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Розенфельд М.А., Татиколов А.С.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. В печати.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Ваганова И.К., Скрипняк В.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: rogday@mail.ru

В настоящее время для прогнозирования физико-механических свойств материалов в экстремальных условиях нагружения интенсивно развивается многоуровневый подход компьютерного моделирования. Физико-механические свойства материалов оцениваются по результатам компьютерного моделирования процессов деформации, эволюции структурно-фазовых превращений в модельных представительных объемах гетерогенных сред, протекающих при заданных внешних воздействиях.

Механическое поведение конструкционных керамических материалов определяется процессами развития повреждения на микро и мезоскопическом уровнях.

В данной работе многоуровневый подход [1, 2] применяется для прогнозирования процессов высокоскоростной деформации и динамического разрушения хрупких гетерогенных сред. Представленные результаты 3D компьютерного моделирования процессов деформации, развития повреждений и разрушения модельных структурированных объёмов оксидных нанокомпозитов при ударно-волновых воздействиях свидетельствуют о влиянии кластеров структурных элементов материала на механические свойства и протекание процессов фрагментации. Показана возможность учета экспериментальных данных о микроструктуре опытных образцов нанокомпозитов Al_2O_3 - ZrO_2 на иерархических масштабных уровнях (нано-, микро, мезо-, макро-) при создании модельных структурированных представительных объемов керамических материалов.

В данной работе представлены результаты численного исследования процессов развития повреждений и фрагментации модельных объемов композиционных материалов с 5, 10 и 15 % объемного содержания упрочняющих частиц с субмикронными размерами при нагружении ударными импульсами с амплитудами до 10 ГПа. Модели структурированных элементарных объемов были созданы с учетом распределения пор по размерам, наличия кластеров наноразмерных пор и агломератов упрочняющих частиц на мезоскопическом уровне.

Обнаружено, что при воздействии ударных импульсов до 6 ГПа не происходит зарождения повреждений вблизи фазовых границ наноструктурной Al_2O_3 матрицы и упрочняющих частиц с размерами 100 - 500 нм. Зарождение повреждений происходит вблизи кластеров нанопор и пор наибольших размеров – микро- и мезоскопических пор.

При амплитудах ударных импульсов, не превышающих величину макроскопического предела упругости Гюгонио керамических нанокомпозитов, фрагментация происходит в зоне взаимодействия волн разгрузки в условиях высокоскоростного растяжения.

Размеры фрагментов, формирующихся в зоне откола, уменьшаются пропорционально скорости деформации. Размеры фрагментов существенно превышают размеры материальных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-01-00805) и Минобрнауки РФ Гос. Соглашение № 14.132.21.1700 от 01.10.2012 г.

1. *Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.В.* // Известия ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 12/2. С. 213-218.
2. *Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Кульков С.С., Коробенков М.В., Скрипняк В.В.* // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2010. Т.11. № 3. С. 94-101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ MQ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ЯМР В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ.

Васильев С.Г.[1], Татаринова Е.А.[2], Музафаров А.М.[2], Волков В.И.[1]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*
E-mail: viesssw@mail.ru

В последнее время заметно возрос интерес к гибридным наноматериалам, находящим свое применение благодаря новым оптическим, магнитным и электрическим свойствам. Добавление неорганических наноразмерных наполнителей является многообещающей стратегией для изготовления материалов на основе полимеров путем комбинирования в одной и той же системе особенностей органических и неорганических компонент. Часто интерес к таким материалам вызван свойствами ядра, такими как магнитные или оптические, в то время как оболочка позволяет неорганической основе быть растворенной или диспергированной в полимерной матрице, и препятствует агрегации частиц.

Силоксановые смолы представляют собой разветвленные полициклические органосилоксановые полимеры. Одним из самых известных гибридных материалов являются MQ сополимеры [1]. Силоксановые сополимеры этого типа содержат неорганический компонент Q - тетрафункциональные звенья и органический монофункциональные –M - триметилсилоксановые звенья. MQ смолы обладают высокими диэлектрическими свойствами и высокой термической и термоокислительной стабильностью. В большинстве случаев MQ смолы используются не самостоятельно, а в составе композиций на основе кремний-органических соединений или органических полимеров, таких как эластомеры, пеноматериалы, защитные термостойкие и водостойкие покрытия, антиадгезивы, адгезивы, пеногасители, полирующие агенты, косметические продукты. Несмотря на то, что MQ сополимеры уже длительное время находят свое практическое применение, их структура остается изученной лишь в общих чертах.

Метод ЯМР предоставляет широкие возможности для исследования кремний содержащих материалов. Использование метода ЯМР ^{29}Si в твердом теле с кросс-поляризацией (КП) и прямой поляризации (ПП) в качестве методов возбуждения совместно с вращением под магическим углом позволяет получать информацию о поверхностных и объемных свойствах, локальном молекулярном окружении таких материалов, как, например, силикагели, кремнийорганические полимеры и смолы, мезопористые материалы, гибридные органо-неорганические материалы.

В настоящей работе были изучены MQ сополимеры с метильными и винильными заместителями, различным соотношением звеньев сополимера, полученные методом гидролитической поликонденсации в активной среде, методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si в твердом теле. Важным параметром в MQ смолах является соотношение M и Q звеньев, поскольку оно определяет многие физические свойства, такие как плотность, коэффициент пропускания, вязкость, температура стеклования и др. Для получения спектров на ядрах ^{29}Si использовалось как прямое одноимпульсное возбуждение, так и кросс-поляризация ^{1}H/^{29}Si. Изучение зависимости интенсивностей сигналов от времени контакта в последовательности кросс-поляризации и времен спин-решеточной релаксации T_1 на ядрах ^{29}Si позволило в обоих случаях получать количественную информацию о содержании групп в различном химическом окружении и о морфологии соединений.

1. *Arkles, B.* // MRS Bulletin. 2001, 26, 402-408.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Галахова А.О., Бычкова А.В., Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Коварский А.Л.
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: ana-galakhova@yandex.ru

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают композиционные материалы на основе фотоактивных полимерных матриц, содержащих наночастицы, обладающие повышенной намагниченностью и ненулевым магнитным моментом. Так как на основе фотоактивных полимерных композитов (сопряженных полимеров, полиимидов) разработаны многие оптоэлектронные устройства (фотовольтаические и электролюминесцентные ячейки, фотодетекторы, транзисторы) становится актуальной задача магнитного управления их характеристиками за счет взаимодействия наночастиц с матрицей.

Настоящая работа посвящена созданию полимерных композиционных пленок, содержащих наночастицы магнетита и исследованию влияния этих частиц на фотоэлектрические характеристики пленок композитов оригинальных растворимых полиимидов (ПИ) и полиалканэфиримидов (ПАЭИ).

Получены композиты ряда ПИ с различным содержанием наночастиц магнетита (0-2,5 мас.%) с ПАЭИ в качестве стабилизатора. Методом ферромагнитного резонанса исследованы магнитные наночастицы в дисперсии и процессы их агрегирования в полимерной матрице. Обнаружено и исследовано существенное влияние наночастиц и их агрегатов на фотоэлектрическую чувствительность (ФЭЧ). Измерения ФЭЧ проводились в обычном электрофотографическом режиме. Предполагается, что эффект связан с влиянием магнитного поля наночастиц на выход фотогенерации заряженных носителей с участием спин-коррелированных ион-радикальных пар.

1. *Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Коварский А.Л.* // Химическая Физика. Химическая физика наноматериалов. 2009. Т.28. №4. С. 92-97.
2. *Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М., Беспалов Б.П., Лунина Е.В., Василенко Н.А.* // ДАН. Физическая химия. 1999. Т.367. С.183-187.
3. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Котов Б.В.* // Ж.физической химии, фотохимия и магнетохимия. 1999. Т.73. № 3. С. 538-547.

ТРОЙНЫЕ БОРАТЫ АЛЮМИНИЯ И ОДНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гроссман В.Г.[1], БазаровБ.Г.[1], Атучин В.В.[2], Доржиева С.Г.[1], Базарова Ж.Г.[1]
[1]*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
[2]*Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: grossmanv@mail.ru

Перспективным направлением в создании функциональных материалов является синтез, исследование строения и свойств новых кристаллов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами. К числу соединений, перспективных для нелинейной оптики, относятся оксидные соединения бора. Уникальные особенности структуры боратов определяют их высокую ультрафиолетовую прозрачность, хорошую нелинейность и относительно высокую стойкость к лазерному излучению.

В настоящее время известны соединения $M_2Al_2B_2O_7$ (M = Na, K, Rb, Cs) [1-4], а также соединения с различным сочетанием щелочных металлов $(K_{1-x}Na_x)Al_2B_2O_7$ ($0 \le x < 0.6$) [5]. Однако в современной лазерной оптике требуются материалы с высоким уровнем полифункциональных свойств, что достигается модифицированием ранее известных материалов или поиском новых соединений с полезными параметрами в неизученных ранее оксидных системах. В связи с этим цель данной работы состояла в получении соединений на основе $M_2Al_2B_2O_7$.

В результате изовалентного замещения калия в структуре $K_2Al_2B_2O_7$ и цезия в $Cs_2Al_2B_2O_7$ методом твердофазного синтеза получены новые бораты $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$ ($0 < x < 0.75$), $KTlAl_2B_2O_7$ и $TlCsAl_2B_2O_7$. Методом порошкового рентгеноструктурного анализа определена зависимость параметров элементарной ячейки $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$ ($0 < x < 0.75$) от соотношения одновалентных элементов, а также установлен концентрационный предел существования структуры $K_2Al_2B_2O_7$ в твердых растворах $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$. $KRbAl_2B_2O_7$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. *P*321, a = 8.6131(1) Å, c = 8.5870(2) Å, V = 551.68(2) Å^3. Экспериментально подтверждены нелинейно-оптические характеристики тригональных оксидов $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$, $0 < x < 0.75$. Микроморфология $KRbAl_2B_2O_7$ изучена методом РЭМ с использованием LEO 1430.

Методом Ритвельда уточнена структура $TlCsAl_2B_2O_7$. Уточнение и обработку данных проводили, используя программу TOPAS 4.2. Для уточнения структуры $CsTlAl_2B_2O_7$ в качестве исходных позиций использовали координаты атомов $Cs_2Al_2B_2O_7$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$). $Cs_{1.39}Tl_{0.61}Al_2B_2O_7$ имеет следующие параметры элементарной ячейки: a = 6.6669 (3) Å, b = 7.2991 (3), c = 9.3589 (4) Å, β = 116.6795 (18)°, V = 406.94 (3) Å^3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00867а и №11-08-00681а), грантами Президента РФ МК-6247.2013.2, Президиума РАН №8.12 и Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН №28.

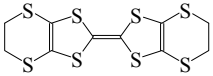
1. *He M., Kienle L., Simon A., Chen X.L., Duppel V. //* J. Solid State Chem. 177 (2004) 3212-3218.
2. *Hu Z.-G., Higashiyama T., Yoshimura M., Yap Y. K., Mori Y., Sasaki T. //* Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1093-L1094.
3. *Kissick J. L., Keszler D. A. //* Acta Cryst. E 58 (2002) 85-87.
4. *Feng K., Yin W., Yao J., Y. Wua //* J. Solid State Chem. 184 (2011) 3353-3356
5. *He M., Chen X., Okudera H., Simon A. //* Chem. Mater. 17 (2005) 2193-2196.

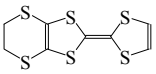
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ $(D)_4ZnBr_4(Solvent)$, *D* =BEDT-TTF, EDT-TTF.

Дзюба К.А., Флакина А.М., Жиляева Е.И., Любовская Р.Н.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kiryuha88@rambler.ru

Ранее при синтезе органических проводников на основе BEDT-TTF показано, что использование двухзарядных анионов тетраэдрической геометрии $[MBr_4]^{2-}$ позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих слоях [1, 2] и с различным строением соседних проводящих слоев [3]. Такие слоистые проводники характеризуются металлическим характером проводимости в слоях и полупроводниковым – перпендикулярно слоям. В них возможны новые электронные эффекты. Это делает органические проводники с двухзарядными тетраэдрическими анионами подобного строения потенциальными материалами для молекулярной электроники.

Целью данной работы был синтез новых органических проводников на основе катион-радикальных солей симметричного (BEDT-TTF) и несимметричного (EDT-TTF) тетратиафульваленов с двухзарядными анионами $[ZnBr_4]^{2-}$ в различных растворителях (C_6H_5Y, *Y*= F, Cl, Br, $C_6H_4Y_2$, *Y*=Cl, Br и $C_2H_3Cl_3$) и исследование их физико-химических свойств.


BEDT-TTF


EDT-TTF

Синтез проводили электрохимическим окислением соответствующего тетратиафульвалена, BEDT-TTF или EDT-TTF, в гальваностатическом режиме в присутствии электролита $[Bu_4N]_2ZnBr_4$ в галогенсодержащих растворителях, содержащих 10% этанола. Получена серия новых органических проводников $(BEDT\text{-}TTF)_4ZnBr_4(Solvent)$ с возрастающим объемом молекул растворителя, C_6H_5Y, *Y*= F, Cl, Br и $C_6H_4Y_2$ *Y*=Cl, Br, а также $(EDT\text{-}TTF)_4MBr_4(C_2H_3Cl_3)$, *M*=Zn,Mn и $(EDT\text{-}TTF)_9(ZnBr_4)_2$, не содержащий растворитель.

Изучена температурная зависимость электрического сопротивления синтезированных соединений. Показано, что в зависимости от растворителя, в $(BEDT\text{-}TTF)_4ZnBr_4(Solvent)$, *Solvent* = C_6H_5F, C_6H_5Br, C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$ проводимость металлического типа наблюдается до T = 183, 80, 72 и 4.2 K, и, таким образом, температурная область существования металлического состояния в соединениях расширяется в последовательности $C_6H_5F<C_6H_5Br\sim C_6H_5Cl<C_6H_4Cl_2$). Замена молекулы растворителя на более объемный 1,2-дибромбензол приводит к образованию полупроводника с иным строением проводящего слоя (тип α′). EDT-TTF образует с тетраэдрическими двухзарядными анионами $[ZnBr_4]$ и $[MnBr_4]$ органические металлы $(EDT\text{-}TTF)_4MBr_4(C_2H_3Cl_3)$ *M*=Zn,Mn и $(EDT\text{-}TTF)_9(ZnBr_4)_2$ с широким фазовым переходом металл-изолятор с температурой перехода, близкой к комнатной: Минимум сопротивления для этих соединений наблюдается при ~260, 280 и 210 K, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.

1. Zhilyaeva E.I., Bogdanova O.A., Flakina A.M., Shilov G.V., Yudanova E.I., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Lyubovskaya R.N., *Synth. Met.,* 2011, V. 161, 799-805.
2. Е. И. Жиляева, О. А. Богданова, А. М. Флакина, Г. В. Шилов, Р. Б. Любовский, Р. Н. Любовская. *Изв. АН. Сер. хим.,* 2011, № 7, 1334-1339.
3. G. V. Shilov, E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina, S. A. Torunova, R. B. Lyubovskii, S. M. Aldoshin, R. N. Lyubovskaya, *CrystEngComm.*, 2011, V. 13, Issue 5, 1467-1473.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА ПУТЕМ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ Pd, Ru, Ni НА НАНОАЛМАЗАХ

Еремеев И.С., Миронова Е.Ю., Муратов Д.Г., Ефимов М.Н.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: eremeev@ips.ac.ru

Разработан метод формирования металл-углеродных нанокомпозитов с наноразмерными частицами металлов VIII группы, закрепленными на наноалмазах детонационного синтеза (НА). Формирование металл-углеродного катализатора происходит путем ИК-пиролиза прекурсора. В качестве прекурсора исследовали композиции на основе соединений Pd, Ni, Ru, растворенных в ДМФА, и НА. В качестве источников металлов использованы $Pd(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $RuCl_3$. ИК-пиролиз прекурсора осуществляли на лабораторной установке импульсного фотонного отжига новой конструкции при температуре 700 °С.

Методом ИК Фурье-спектроскопии на примере прекурсора НА/$NiCl_2$ показано взаимодействие металла с наноалмазами. Установлено образование хелатного комплекса ионов никеля с участием эфирных связей, присутствующих на поверхности НА. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследован характер распределения металлических частиц. Так, в образце НА/Pd-Ru(1%) встречаются частицы размером не более 2 нм, в то время как в образце НА/Pd-Ru(20%) видны крупные частицы порядка 18-20 нм. Методом рентгенофазового анализа на примере нанокомпозитов НА/Pd и НА/Pd-Ru установлено, что в получаемых нанокомпозитах металл находится в нульвалентном состоянии. Кроме того, в случае присутствия в системе двух металлов образуется сплав. Проведены расчеты структурных характеристик металлической фазы в нанокомпозитах. Дана примерная оценка состава сплава Pd-Ru.

При исследовании катализатора НА/Pd в реакции парового риформинга этанола наблюдалось увеличение конверсии спирта в интервале температур 400-600 °С от 60 до 90%. Наибольший выход водорода был достигнут при температуре 600 °С и составил 1,83 моль H_2/моль сп. Катализатор НА/Pd-Ru оказался более активным по сравнению с НА/Pd, т.к. при температурах выше 500 °С наблюдалась полная конверсия спирта.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

Жармухамбетова А.М., Скрипняк Н.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: nikzolotorev@mail.ru

Одной из актуальных научно-технических проблем является разработка методов повышения усталостной прочности и долговечности легких сплавов на основе алюминия и магния. В последнее время большой интерес проявляется к использованию различных технологий поверхностной обработки легких сплавов с целью повышения прочностных свойств [1].

Цель данной работы состояла в изучении влияния наноструктурированных поверхностных слоев на циклическую долговечность магниевого сплава Ма8-1 и алюминиевого сплава АМг6.

Для достижения цели проведены экспериментальные исследования механического поведения плоских образцов сплавов в условиях знакопеременного растяжения – сжатия. Испытания проведены на образцах сплавов в состоянии поставки и после формирования структурированных слоев методом интенсивной поверхностной пластической деформации. Из листового проката каждого сплава были изготовлены по четыре партии образцов типа IV по ГОСТ 25.502-79 .

В результате интенсивной пластической поверхностной обработки были сформированы структурированные поверхностные слои деформированного материала с повышенной плотностью дефектов структуры и ультрамелкозернистой зеренной структурой. В сплаве АМг6 толщина поверхностного упрочненного слоя составляла 50 мкм, а в сплаве Ма8-1 – 70 мкм. В поверхностных слоях формировалась повышенная плотность дефектов структуры и зеренная структура с более высокой концентрацией зерен микронного и субмикронного размера. На поверхностных слоях образцов толщиной до 5 мкм с размерами зерна до 500 нм в сплаве Ма8-1 и 200 -700 нм в сплаве АМг6.

Испытания в малоцикловой области нагружения проводились на сервогидравлическом испытательном стенде Instron VHS 40/50-20.

Формирование наноструктурированных поверхностных слоев приводит к повышению пределов усталости исследованных сплавов в малоцикловой области на 10 – 15 % по сравнению со значениями для материалов в состоянии поставки.

Эффект повышения циклической долговечности при формировании поверхностных структурированных слоев в этих сплавах аналогичен эффекту от создания объемной субмикрокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.B37.21.0441 и 14.132.21.1700.

1. *Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Козулин А.А., Скрипняк В.В.* // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 9/3. С. 109-113.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХМАЛЫХ ДОБАВОК МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

Заверкина М.А.
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
E-mail: zav@icp.ac.ru

В настоящей работе впервые представлены результаты экспериментов по синтезу и исследованию свойств полиуретановых блоксополимеров на основе сложного олигоэфира с гидроксильными концевыми группами в присутствии сверхмалых добавок малослойных графеновых частиц (МГЧ).

Результаты исследований показали, что введение МГЧ в блоксополимер в количестве до 0,01 мас. % практически не влияет на поведение композита в режиме ДСК, в то же время увеличение концентрации МГЧ до 0,1 мас.% заметно понижает температуру стеклования и величину энтальпии плавления кристаллической фазы полимера, несколько повышая температуру его плавления. Во всем интервале концентраций введение МГЧ заметно снижает прочность и модуль Юнга нанокомпозита, относительные удлинения при разрыве несколько возрастают при концентрациях МГЧ ниже 0,01 мас.%, но резко падают при концентрации 0,1 мас.%. Такое поведение нанокомпозитов с участием МГЧ заметно отличается от поведения аналогичных композитов с участием однослойных углеродных нанотрубок, наблюдавшегося нами ранее [1, 2]. Полученные результаты показывают, что ультрамалые концентрации МГЧ, относительно мало изменяя физико-механические характеристики полимера, могут сильно влиять на его релаксационное поведение.

1. Badamshina E.R., Zaverkina M.A., Ol'khov Yu.A., Smirnov Yu.N., Estrin Ya.I. // Book of Abstracts Russian-French Symposium on Composite Materials, July 10-13, 2012, Sankt Petersburg, Russia, p. 48-49.
2. Zaverkina M.A., Komratova V.V., Grishchuk A.A., Lesnichaya V.A., Estrin Ya.I., Badamshina E.R. // Abstract book 4th EuCheMS Chemistry Congress, August 26-30, 2012, Prague, Czech Republic - CD-ROM, P-0488, p. s1105.

ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

Звездин К.В.[1], Беликов Н.Е.[1,2], Лукин А.Ю.[1], Демина О.В.[2], Швец В.И.[1], Бричкин С.Б.[3], Спирин М.Г.[3], Левин П.П.[2], Варфоломеев С.Д.[2], Ходонов А.А.[1,2]
[1]*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: kzvezdin@yahoo.com

В последние годы широкое развитие получили исследования в области дизайна фотоуправляемых гибридных фотохромных систем и изучение их свойств. Фотохромные зонды и маркеры, позволяющие селективно изменять свойства модифицированного объекта с помощью света, привлекают особый интерес.

Среди известных типов фотохромных соединений были выбраны производные спиропиранов и нами был разработан новый тип фотохромных лигандов на их основе, способный к эффективному взаимодействию с квантовыми точками благодаря наличию спейсера различной природы с терминальной тиольной группой. Наш подход к модификации молекулы фотохрома заключался во введении спейсера разной природы с терминальной тиольной группой по C5'-положению индолинового фрагмента молекулы.

Связывание спиропиранового фрагмента с поверхностью полупроводниковых нанокристаллов CdSe осуществляется посредством ковалентных связей тиол-металл [1]. Нами были исследованы спектрально-кинетические характеристики фотохромных лигандов с терминальной тиольной группой и их конъюгатов с квантовыми точками CdSe диаметром 3,7 нм.

Конъюгат модифицированного спиропирана и квантовых точек проявлял фотохромные свойства, похожие на характеристики несвязанных лигандов. Были исследованы флуоресцентные свойства системы квантовые точки CdSe-SP. При облучении системы светом с длиной волны 300–350 нм нами наблюдалось обратимое тушение флуоресценции КТ при переходе фотохромного лиганда из спиро-формы в мероцианиновую и индукция флуоресценции мероцианиновой формы конъюгата при 670 нм.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № 16.740.11.0177), грантом Президента РФ по поддержке исследований молодых кандидатов наук № МК-6901.2013.4

1. *Звездин К.В., Беликов Н.Е., Лаптев А.В., Лукин А.Ю., Демина О.В., Левин П.П., Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Разумов В.Ф., Швец В.И., Ходонов А.А.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, №5-6. С. 112-118.

ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Ильина Е.А., Расковалов А.А., Резницких О.Г., Баталов Н.Н.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: koksharova.zh@mail.ru

В настоящее время перспективным твердым электролитом для литиевых источников тока считается соединение $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ). Данный твердый электролит со структурой граната обладает не только высокой литий-ионной проводимостью $3.0 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, но и устойчивостью к металлическому литию [1]. Несмотря на большой интерес к данному соединению его термодинамические параметры до сих пор не известны. Знание о термодинамических функциях LLZ позволит решить такие практические задачи, как например оптимизация условий синтеза, прогноз взаимодействия с различными веществами. Нами ранее были определены стандартные энтальпия образования и энтропия данного соединения. Чтобы определить температурное поведение вещества, кроме найденных величин достаточно знать температурную зависимость теплоёмкости. Поэтому целью работы являлось определение теплоёмкости LLZ.

Для нахождения теплоёмкости выполняли термодинамическое моделирование с помощью программы Astra системы, содержащей Li, La и Zr, согласно стехиометрии LLZ, и избыток кислорода, в интервале температур 273 – 800 К. Согласно модели идеального растворения продуктов взаимодействия в системе задали возможным образование раствора конденсированных Li_2O, Li_2O_2, ZrO_2, La_2O_3. Теплоёмкость LLZ находили как сумму произведений полученных содержаний простых оксидов в составе твердого раствора на теплоёмкости соответствующих оксидов, взятых из справочника [2]. Так была определена теплоёмкость в интервале температур 298 – 800 К.

Экспериментально теплоёмкость определяли методом ДСК. Были сняты порошок и компактный образец, отожженные при 900 °С на воздухе, а также образец, выдержанный в инертной атмосфере. На температурной зависимости теплоёмкости не должно быть экстремумов, наблюдаемые пики связаны с удалением воды и CO_2. В ходе работы найдено, что расчетные значения теплоёмкости близки с экспериментально полученными данными для компактных образцов.

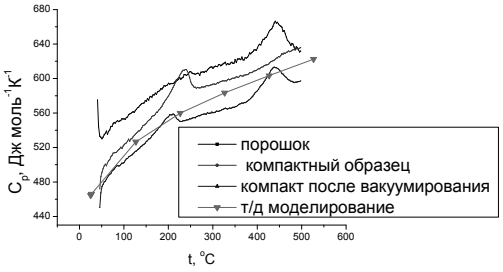


Рис. 1. Температурная зависимость теплоёмкости LLZ

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН «Химические аспекты энергетики». Проект «Разработка научных основ создания среднетемпературного литиевого аккумулятора нового поколения», номер 12-П-3-1012.

1. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* // Angew. Chem. 2007. V. 46. P. 7778-7781.
2. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. М.: Наука, 1982.

ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Pd НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Калинина К.С., Голубева Н.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kkalinina@mail.ru

Созданию катализаторов, иммобилизованных на твердых носителях, в настоящее время уделяется большое внимание. Каталитическими центрами в таких системах являются наночастицы или комплексы переходных металлов. Такие катализаторы легко отделяются от продуктов реакции и могут быть использованы многократно. Исследования последних лет привели к созданию иммобилизованных каталитических систем, в том числе полимерных, которые показали высокую эффективность в реакциях основного органического синтеза [1].

Создание композитных материалов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации металлсодержащих мономеров с последующим контролируемым термолизом представляет интерес для получения полимер-иммобилизованных катализаторов, а также катализаторов гибридного типа металлополимер-неорганический носитель [2].

Получение акриламидного комплекса нитрата Pd(II) в присутствии минерального носителя (SnO_2, SiO_2, вермикулит, монтмориллонит) и его последующая фронтальная полимеризация и восстановление приводят к формированию органо-неорганического композита, включающего наноразмерные частицы Pd, стабилизированные полимерной матрицей. Изучены особенности полимеризации в системах акриламидный комплекс нитрата Pd (II) – неорганический носитель.

Показано, что полученные нанокомпозиты проявляют эффективные каталитические свойства в реакциях гидрирования непредельных соединений, окислительных превращений углеводородов и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00769), а также Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

1. *Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К., Селенова Б.С., Помогайло С.И., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 250-258.
2. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* // Высокомол. соед. А. 2004. Т. 46. С. 437-453.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛОВУШКИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДАХ ОЛОВА И ЦИНКА

Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Гришин М.В.
Институт химической физики РАН, Москва, Россия
E-mail: kirsankin@mail.ru

Чувствительность современных газовых детекторов на основе пленок полупроводников, таких как оксиды олова (SnO_2) и цинка (ZnO), определяется изменением числа носителей заряда, происходящее в процессах адсорбции и десорбции. Электроны проводимости появляются при тепловой ионизации структурных дефектов оксидов, энергетические уровни которых лежат вблизи дна зоны проводимости полупроводника. Образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции атомы кислорода захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника, снижая его проводимость. При адсорбции молекул детектируемого газа происходит их реакция этих молекул с адатомами кислорода с образованием десорбирующихся молекул и электронов, которые попадают в зону проводимости. Ток при этом растет, что и является признаком присутствия в атмосфере анализируемого газа. Следовательно, чувствительность сенсора определяется такими характеристиками полупроводникового слоя как положение уровня энергии электронных ловушек (связанных со структурными дефектами и адатомами) и их скоростью перезарядки. Наиболее вероятным кандидатом на роль электронной ловушки в оксиде является кислородная вакансия.

Наноструктурированные пленки оксидов олова (SnO_2) и цинка (ZnO) были приготовлены из концентрированных водных суспензий, нанесенных на поверхность кварцевого стекла. Структурные особенности полученных пленок были определенны методами атомно-силовой микроскопии. Характерный размер наночастиц оксида олова приблизительно равен 100 нм. Пленка из оксида цинка имеет похожую структуру, при этом наблюдается достаточно большой разброс наночастиц ZnO по размерам 100-200 нм. Пленка неоднородна и имеется достаточное большое количество пор размером до 500 нм.

Для определения физических характеристик электронных ловушек – атомов кислорода были измерены вольт-амперные зависимости туннельного тока, которые позволили установить положение энергетического уровня и зависимость момента перезарядки от напряжения смещения СТМ. С учетом того, что при спектроскопических измерениях напряжение смещения, U, является линейной функцией времени, t, т.е. $U = U_0 + \beta t$, где β – скорость развертки напряжения, вольт-амперные зависимости туннельного тока могут быть преобразованы в зависимости тока от времени.

В наших условиях для электронной ловушки (адатома кислорода), расположенной в наноструктурированной пленке диоксида олова при $\beta_1 = 278$ В/мкс, можно определить положение энергетического уровня $E_e \approx 1$ эВ и характерное время опустошения ловушки $\tau \approx$ 2 миллисекунды. Аналогично вышеизложенному для электронной ловушки – структурному дефекту пленки оксида цинка, восстановленной в водороде, можно установить положение энергетического уровня $E_e \leq 0.1$ эВ и характерное время опустошения $\tau \approx 20$ миллисекунд.

Работа поддержана грантами РФФИ 12-03-31411, 11-03-00342 и 13-03-00391.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ И ВОЛЬФРАМОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Коваленко Л.Ю., Меженина О.А., Бирюкова А.А.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: LKovalenko90@mail.ru

Известно, что полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) обладает ионообменными свойствами, которые обусловлены диффузионной подвижностью протонных группировок. Замещение ионов пятивалентной сурьмы на вольфрам изменяет дефектность структуры и может влиять на подвижность протонов, участвующих в процессе ионного обмена. Особенности ПСКК и ее производных позволяют замещать протонсодержащие группировки на ионы Li^+, Na^+, K^+. Величина ионообменной ёмкости и кинетика ионного обмена во многом определяются структурными параметрами, которые могут изменяться в процессе замещения. Однако вопрос об изменении структуры ПСКК и ее допированных форм при ионном обмене в литературе не рассматривался.

В связи с этим цель работы состояла в исследовании структуры ПСКК и её производных форм (вольфрамосурьмяной кислоты) при ионном обмене.

В качестве объектов исследования была взята ПСКК состава $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ и вольфрамосурьмяная кислота H_3OWSbO_6. Ионный обмен проводили по стандартной методике в статических условиях. Изменение структуры ПСКК при ионном обмене определяли методом рентгеновского анализа на ДРОН-3.

Результаты проведённых исследований сводятся к следующему:

Полисурьмяная кристаллическая кислота наибольшую избирательность проявляет к ионам Li^+, ионообменная емкость достигает значения 5,0 мг-экв/г.

Вольфрамосурьмяная кислота обладает высокой избирательностью к ионам Na^+, K^+, ее ионообменная емкость достигает значения 2,4 мг-экв/г, что соответствует полному замещению ионов водорода на ионы металлов.

При ионном обмене не происходит изменение симметрии кристаллической решетки. Все полученные фазы $MeWSbO_6$ и $MeSb_2O_6 \cdot 2H_2O$ (где Me^+-Li^+, Na^+, K^+), имеют структуру типа пирохлора, пр. гр. симм. Fd3m. В тоже время, на рентгенограммах фиксируется перераспределение интенсивности рефлексов с четными и нечетными индексами и происходит изменение параметра элементарной ячейки. Это свидетельствует о том, что ионный обмен осуществляется путем встречной диффузии, при этом реализуется следующее заполнение ионами позиций кристаллической структуры: ионы Li^+, Na^+, K^+ заполняют 16d позиции, ионы Sb (V) и W (VI) статистически распределяются по 16c позициям, анионы кислорода находятся в 48f позициях, 8b позиции остаются вакантными.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ t-ZrO_2–Al_2O_3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ковалько Н.Ю., Морозова Л.В., Калинина М.В., Шилова О.А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Создание новых оксидных нанокристаллических материалов является актуальным научным направлением в современном материаловедении. Целью данного исследования являлась разработка технологии низкотемпературного синтеза нанодисперсных (~5-10 нм) порошков-прекурсоров в системе t-ZrO_2–Al_2O_3, на основе которых можно будет получать керамику функционального назначения для различных областей машиностроения, авиационной техники, химической промышленности, а также медицины.

Нанопорошки-прекурсоры в системе t-ZrO_2–Al_2O_3 были синтезированы методом совместного осаждения гидроксидов. Количество Al_2O_3 составляло 1, 5 и 7 мол.%. Предварительно подобраны оптимальные условия для снижения степени агломерации осадка (pH-осаждения, концентрации исходных реагентов, скорость перемешивания осадка, время нахождения в маточном растворе). Осажденные гели отфильтровывали и подвергали низкотемпературной обработке в течение 24 часов при T = –25°C.

Методом седиментационного анализа установлено, что в полученных ксерогелях преобладающий размер агломератов лежит в интервале от 100 до 270 нм, что в 10-12 раз меньше размера агломератов осадков, не подвергнутых замораживанию. По данным РФА рассчитано, что средний размер кристаллитов синтезированных порошков в системе t-ZrO_2–Al_2O_3 составляет 8-10 нм после термообработке при 500°C.

Изучение процесса спекания синтезированных нанопорошков в системе t-ZrO_2– Al_2O_3 проводили на компактах, в интервале температур 1100–1300°C. Установлен оптимальный режим спекания нанокерамики – обжиг при 1300°C (2 ч). Методом электронной микроскопии исследована микроструктура спеченной образцов, установлено, что нанокерамика является хорошо закристаллизованной и очень плотной, открытая пористость ≤1%. Средний размер кристаллитов составляет ~ 60 нм.

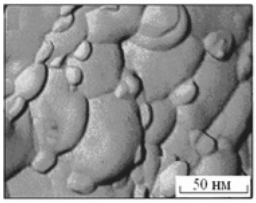


Рис.1. Микрофотография керамики в системе t-ZrO_2–Al_2O_3 (количество Al_2O_3–7 мол.%) после обжига при 1300°C (2 ч).

Керамические образцы в системе t-ZrO_2–Al_2O_3 обладают следующими характеристиками: прочность на изгиб – 980 - 1000 МПа, твердость по Виккерсу – 13-13.5 ГПа, трещиностойкость K_{1C} – 9.5-9.7 МПа·м^{½}, теплопроводность – 3 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$.

Установлено, что оксид алюминия, введенный в матрицу твердого раствора t-ZrO_2, способствует ее стабилизации во влажной среде и замедляет процесс роста кристаллитов тетрагональной фазы диоксида циркония. Исследована химическая и фазовая стабильность полученной нанокерамики при различных значениях pH (от 3 до 9) при комнатной температуре. Выявлено, что кислотность среды не влияет на цвет, состав и структуру керамики в системе t-ZrO_2–Al_2O_3. Это позволяет рассматривать данную нанокерамику как биоматериал для реставрационной стоматологии.

Таким образом, низкотемпературный синтез нанокристаллической матрицы t-ZrO_2 с последующим введением в нее оксида алюминия (Al_2O_3) дает возможность реализовать новые свойства в керамических композициях, что в дальнейшем позволит создавать керамические материалы широкого спектра функционального назначения.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС НА ОСУНТ ЭЛЕКТРОДАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Комарова Н.С., Кривенко А.Г., Рябенко А.Г.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: komarova@icp.ac.ru

Несмотря на большое количество публикаций, общепринятое мнение о механизме влияния электрохимической функционализации одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) на скорость протекания электродных реакций отсутствует. Такая ситуация обусловлена тем, что до сих пор различные авторы, см. напр. [1,2], наблюдают разнонаправленное изменение скорости электронного переноса (ЭП) электрохимических реакций при введении в остов нанотрубки одинаковых функциональных групп. В представленной работе было проведено сравнительное исследование стандартных систем, механизм электродных реакций которых обычно относят к внешнесферному обратимому ($[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$, $(Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$) и квазиобратимому ($Fe^{2+/3+}$) электронному переносу, на электродах из исходных, электрохимически окисленных и восстановленных ОСУНТ. Электрохимическое окисление нанотрубок осуществлялось путём электролиза воды при наложении анодного потенциала E=1,4 В, в результате чего концентрация кислородсодержащих функциональных групп достигала ~ 26 ат.%. Для таких электродов наблюдалось существенное снижение плотностей токов окисления и восстановления всех деполяризаторов, по сравнению с немодифицированными электродами. Анализ ЦВА, зарегистрированных при изменении скоростей развёртки потенциала в диапазоне 0.01 – 0.2 В/с, показал, что это обусловлено как резким уменьшением величин k_0 стандартных скоростей, так и увеличением перенапряжения указанных выше редокс-реакций на поверхности нанотрубок, декорированной функциональными группами. Восстановление окисленных нанотрубных электродов проводилось при их катодной поляризации в индифферентном растворе фоновой соли. В результате по данным Раман- и UV-Vis-Nir-спектроскопии происходит по крайней мере частичное уменьшение степени функционализации, «залечивание» поверхностных дефектов и восстановление электронной структуры подвергнутых электрохимическому воздействию ОСУНТ. Одновременно наблюдается уменьшение емкости нанобумажных электродов (т.е. поверхности, доступной для раствора электролита), что также указывает на наличие процесса дефункционализации ОСУНТ и перехода от гидрофильного в гидрофобное, т.е. в менее дефектное состояние. При этом происходит увеличение плотностей редокс-токов всех деполяризаторов, по сравнению с окисленным состоянием нанотрубных электродов, хотя они и не достигают величин, характерных для исходных электродов. В отличие от окисленных ОСУНТ анализ ЦВА показывает, что восстановление нанотрубных электродов сопровождается увеличением величин k_0 и уменьшением перенапряжения указанных выше редокс-реакций. На основании полученных данных можно заключить, что наличие кислородсодержащих функциональных групп является затрудняющим фактором для протекания стандартных редокс-реакций на границе нанотрубный электрод/электролит. Кроме этого, представленная работа продемонстрировала широкие возможности электрохимического воздействия по созданию и удалению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности ОСУНТ и влиянию таким образом на скорость ЭП.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-31851)

1. *Holloway A.F., Wildgoose G.G., Compton R.G., Shao L, Green M.L.H.* // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1337–1348.
2. *Moo J.G.S., Ambrosi A., Bonanni A., Pumera M.* // Chem. Asian J. 2012. V. 7. P. 759–770.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ В КОМПОЗИТАХ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Комкова О.М.[1], Польщиков С.В.[1], Недорезова П.М.[1], Клямкина А.Н.[1], Аладышев А.М.[1], Щеголихин А.Н.[2], Крашенинников В.Г.[1], Мурадян В.Е.[3], Шашкин Д.П.[1]
[1]*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: siloxia@rambler.ru

Исследованы свойства композитов, полученных полимеризацией in situ на основе полипропилена и наноразмерных углеродных наполнителей — графеновые нанопластины (ГНП) и фуллерены. Исследовано влияние содержания наполнителя на структуру и свойства полимерной матрицы различными методами: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), методом термогравиметрического анализа, атомно-силовой микроскопии.

По-данным ИК-спектроскопии микроструктура полипропилена в присутствии наполнителей практически не меняется.

Рентгеноструктурный анализ показал, что фазовый состав изотактического полипропилена не зависит от количества введённого наполнителя (ГНП) и представляет собой α-модификацию полипропилена.

Установлено, что введение наполнителей практически не влияет на температуры плавления и на степень кристалличности как изотактического (ИПП), так и синдиотактического полипропилена (СПП). Показано, что наполнители оказывают нуклеирующий эффект: даже малые добавки углеродных наночастиц вызывают заметный рост температуры кристаллизации полимеров. Это является особенно важным для СПП, поскольку его использование ограничено вследствие низкой температуры и скорости кристаллизации.

Анализа данных, полученных при помощи ДСК, показал, что на всех термограммах плавления композитов на основе ИПП с увеличением содержания наполнителей расширяется пик плавления. Это говорит о том, что введение наполнителя способствует образованию менее совершенных кристаллитов ПП и расширению их распределения по размерам.

Термогравиметрический анализ композитов показал, что введение углеродных наполнителей приводит к заметному повышению температуры максимума скорости потери массы по сравнению с исходными гомополимерами. Увеличение термостабильности ПП при добавлении нанонаполнителей связано с замедлением термоокислительного разложения полимера вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода в присутствии наполнителя и с гибелью радикалов на его поверхности.

1. *Польщиков С.В., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Крашенинников В.Г., Аладышев А.М., Щеголихин А.Н., Шевченко В.Г., Синевич Е.А., Монахова Т.В., Мурадян В.Е. //* Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 1-2. С. 54-63.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ КАНАЛЬНОМ ПРЕССОВАНИИ

Красновейкин В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: volodia74ms@gmail.com

Использование компьютерных технологий при моделировании процессов деформации материала с учетом структурных превращений в процессе прессования сокращает сроки и затраты на определение рациональных режимов ИПД при разработке схем прессования. В работе представлены результаты моделирования интенсивной пластической деформации образцов при динамическом канальном прессовании титана ВТ1-0, рассмотрены закономерности развития ИПД при использовании двух схем прессования – классического равноканального углового прессования (РКУП) и схемы прессования с использованием канала переменной формы (КППФ). При КППФ цилиндрический образец проходит через канал с сечением переменной формы, в котором круглое сечение постепенно переходит в эллиптические, главные оси которых расположены под углами друг к другу. Процесс интенсивной пластической деформации и эволюции повреждений структуры материала при реализации равноканальной схемы ДКУП, моделировался в рамках лагранжевого подхода с использованием метода гладких частиц (SPH). В данной работе использованы эволюционные уравнения, описывающие изменение средних размеров зерна в объеме материальных частиц, и изменение параметра поврежденности вследствие возникновения пор и микротрещин.

Рассматривается задача о деформации образца с размерами 4x4x10 мм из альфа титана при его движении по пересекающимся под прямым углом каналам матрицы такого же постоянного сечения. Моделируется движение образца с постоянной скоростью. Исследованы процессы деформации образцов при движении со скоростями в диапазоне от 25 до 100 м/с. Результаты свидетельствуют о том, что распределение кумулятивной пластической деформации в образце после прохождения через зону сопряжения каналов неоднородно. Это обусловлено процессами релаксации сдвиговых напряжений при развитии локализованных на макроскопическом уровне пластических сдвигов в зоне сопряжения каналов. Наибольшая пластическая деформация наблюдается в средней части образца, в то время как остальные части претерпевают существенно меньшие пластические деформации.

Моделирование ДКУП через каналы с сечением, меняющим форму с круглой на эллиптическую, показало, что в отличии от улучшенной схемы ДКУП с противодавлением, деформация образца происходит во всем объеме. Применение указанной схемы ДКУП позволяет отказаться от сложной системы противодавления. В такой схеме за счет более равномерного в объеме развития пластических деформаций измельчение зеренной структуры происходит более однородно по длине образца. Можно в локальном сечении тела, проходящем через эллиптическую область канала прессования выделить две крестообразно пересекающиеся макроскопических полосы сдвига в образце, в которых материал деформировался наиболее интенсивно. Остальной объем материала претерпел существенно меньшие пластические деформации.

С помощью компьютерного моделирования в трехмерной постановке решена задача о динамическом канальном прессовании титана ВТ1-0. Обнаружено, что при увеличении скорости прохождения образца через область пересечения каналов до 100 м/с, в объеме материала формируются области с существенно различной степенью пластической деформации. Для более однородной пластической деформации материала обоснована схема прессования с каналом, меняющим круглое сечение на эллиптическое. Получены данные о распределении пластической деформации по образцу для схем РКУП и КППФ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-3066.2012.8.

ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ ОРГАНОИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ

Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В.
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: galina7479@mail.ru

Основные способы получения тугоплавких волокон, в частности из оксида алюминия, основаны на переработке золей и гелей на основе оксидов, либо соединений, содержащих оксидообразующие элементы, так как получение волокон путем переработки расплавов оксида алюминия или шихты из оксидов алюминия и иттрия затруднено вследствие высокой температуры плавления оксидов алюминия ($T_{пл.}$ = 2044 °C) и иттрия ($T_{пл.}$ = 2410 °C) [1 - 3].

В ГНИИХТЭОС разработан метод получения органоалюмоксанов, содержащих иттрийоксановые фрагменты и получение на их основе связующих и пропиточных композиций для создания химически стойких, высокопрочных алюмоиттриевых оксидных защитных покрытий [4] и синтезированы предкерамические волокнообразующие иттрийсодержащие органоалюмоксаны, из расплава которых получены полимерные иттрийсодержащие органоалюмоксановые волокна с заданным мольным соотношении Al:Y.

Синтезированы волокнообразующие органоиттрийоксаналюмоксаны, общей формулы: $[Al(OR)_l(OR^*)_x(OH)_z O_y]_m \bullet [(R^{**}O)_s Y(OH)_t O_r]_k$,

где m /k < 200;

R – C_nH_{2n+1}, n = 2 – 4;
R* – $C(CH_3)$=CHC(O)OC_nH_{2n+1};
R – $C(CH_3)$=CHC(O)CH_3.**

l + x + 2y + z = 3; s + t + 2r = 3;

Волокнообразующие органоиттрийоксаналюмоксаны представляют собой твердые легкоплавкие вещества, хорошо растворимые практически в любых органических растворителях, реагирующие с кислотами и щелочами, медленно гидролизующиеся влагой воздуха.

Физико-химические свойства волокнообразующих органоиттрийоксаналюмоксанов изучены с применением современных методов исследования (ЯМР, ИК- спектроскопия, СЭМ, ТГА, ГПХ, РФА).

Волокнообразующие органоиттрийоксаналюмоксаны являются предшественниками (прекурсорами) ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ ВОЛОКОН на основе оксида алюминия, модифицированных оксидами иттрия, которые обладают высокой термической и химической стабильностью в широком диапазоне температур, низким удельным весом, поэтому они являются весьма перспективными для использования в качестве матричных и упрочняющих фаз при конструировании композиционных керамических теплозащитных, теплоизоляционных или конструкционных материалов, способных выдерживать высокие температуры в окислительной среде. Включение керамических волокон в полимеры, сплавы металлов и керамику позволяет получать композиционные материалы с улучшенными свойствами.

1. Афанасов И.М., Лазоряк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: Учебное пособие, 2010.
2. E.A. Aguilar, R.A.L. Drew. // J. Europ. Ceram. Soc. 2000. V.20. P. 1091–1098.
3. Yin Liu, Zhi-Fan Zhang, John Halloran, Richard M. Laine. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V.81. N. 3. P. 629–645.
4. Пат. 2451687 C1 РФ, 2011. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ Al^{3+} И Zn^{2+}

Малова А.В., Белова И.А., Марченко И.Н., Киенская К.И.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия,
E-mail: mlvanastasija@yandex.ru

С помощью золь-гель технологии можно получать многокомпонентные или смешанные золи, которые обладают рядом преимуществ. Очень важным при получении таких золей является порядок введения компонентов на начальной стадии синтеза и их соотношение. Это позволяет получать конечные материалы с заданными свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Литературные данные, касающиеся методов получения и коллоидно-химических свойств смешанных золей, немногочисленны. Поэтому **целью** данной работы являлось разработка метода получения гидрозоля кислородсодержащих соединений Al^{3+} и Zn^{2+} и изучение некоторых его свойств.

Для получения высокодисперсных частиц соединений цинка и алюминия использовали метод химического осаждения с последующей пептизацией при кипячении и обработкой ультразвуком при комнатной температуре [1]. Было установлено, что использование ультразвуковой обработки приводит дополнительной стабилизации синтезированных гидрозолей [2].

В ходе работы были синтезированы золи с различным мольным В соотношением Al:Zn (1:1, 3:1 и 5:1) и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства (см. таблица).

Таблица. Некоторые коллоидно-химические характеристики гидрозолей при различных мольных соотношениях.

Характеристика / соотношение Al:Zn	Радиус частиц, нм	Концентрация, мас.%	pH дисп. среды свежепригот. золя	Интервал pH агрегативной устойчивости
1:1	98	0,27	5,72	5,01-5,87
3:1	75	0,51	5,48	5,25-6,12
5:1	42	0,83	5,97	4,1-6,0

Радиус частиц был определен методом турбидиметрии, концентрация дисперсной фазы термогравиметрическим методом. В ходе работы установлено, что с увеличением процентного содержания алюминия, уменьшается размер частиц дисперсной фазы и увеличивается ее концентрация.

Необходимо отметить, что размер частиц для соотношения Al:Zn - 5:1 наименьший, а интервал pH агрегативной устойчивости шире при довольно большой концентрации, то есть данная система представляет больший интерес для дальнейшего изучения. В настоящее время проводятся исследования по установлению фазового состава частиц золя, формы частиц и устойчивости к некоторым электролитам.

1. *А.А. Кузовкова, А.П. Большаков, А.Г. Калмыков, О.В. Яровая, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, В.В. Назаров, А.В. Хорошилов* // Химическая технология. 2012. № 5. С.268-271.
2. *И.А. Белова, К.И. Киенская, А.С. Гродский, В.В. Назаров* // Коллоид. журн. 2008. Т.70. №5. С.601-606.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМУЕМОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $MoSi_2$

Михеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: mixeev777@mail.ru

В печах с окислительной средой или воздухом для их разогрева до температур 1600-1700 °С используются нагреватели на основе дисилицида молибдена, производимые по технологии порошковой металлургии десятки часов с использованием пластификаторов, которые отрицательно сказываются на характеристиках работы. Одним из перспективных направлений в организации технологического процесса получения высокотемпературных нагревателей (ВНЭ) открывается в связи с применением СВС-экструзии. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за тесятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать ВНЭ заданного размера и формы. При этом отпадает необходимость энергозатрат на внешний нагрев системы.

В данной работе были исследованы различные составы исхожной шихты Mo-MoO_3-Al-Si и определены оптимальные составы с точки зрения их термодинамических характеристик. Используя метод свободного СВС-сжатия, проведены исследования формуемости синтезируемых материалов, установлены зависимости влияния давления прессования и времени задержки на степень деформации. При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. На основе этих исследований даны рекомендации для дальнейшего использования синтезируемых материалов при получении нагревательных элементов методом СВС-экструзии.

Изучена микроструктура деформированного материала после свободного СВС-сжатия, которая имеет слоистый характер (рис.1). В зоне, близлежайшей к подложке, наблюдаются более светлые и крупные образования, тогда как по мере отдаления от неё образования становятся темнее. Кроме того, они становятся ориентированными в направлении течения материала во время сдвигового деформирования.

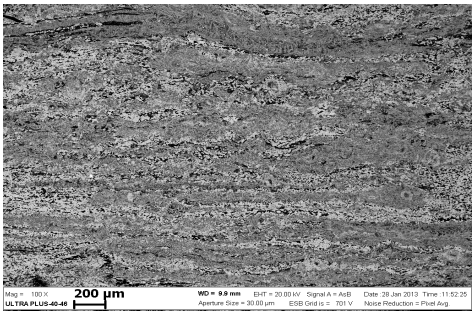


Рис.1. Микроструктура деформируемого материала после свободного СВС-сжатия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки выполнения работ в ФГБОУ ВПО "ТГТУ" в 2013 г. и плановом периоде 2013-2014гг.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ БЕСКЕРНОВЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН

Мовчан Т.Л., Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Кривцова Н.С., Варфоломеев М.С.
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: eos2004@inbox.com

Высокотемпературные, окислительностойкие неметаллические композиционные материалы находят все большее применение в технике благодаря способности работать при высоких температурах, повышенной химической стабильности в окислительных и других коррозионных средах. Волокна карбида кремния характеризуются комплексом высоких механических свойств, но при температурах эксплуатации выше 1200ºС в окислительной атмосфере происходит их деградация, поэтому необходимо проводить их защиту с помощью высокотемпературных антиокислительных покрытий. В настоящее время в ФГУП «ГНИИХТЭОС» проведены работы по получению стекловидных и стеклокерамических покрытий на основе керамообразующих органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов [1], составы которых относятся к системе Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2. Преимуществами данной системы является то, что основные фазы, кристаллизующиеся в системе Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, обладают высокими температурами плавления, низкими значениями линейного коэффициента термического расширения, близкими к ТКЛР карбида кремния.

Нанесение полимерного покрытия на карбидокремниевое волокно осуществлялось методом окунания волокна в раствор керамообразующего олигомера – органоиттрийоксаналюмоксансилоксана с заданным мольным отношением Y:Al:Si. Каждый слой подвергали сушке в воздушной и влажной атмосферах при комнатной температуре. Затем волокна с отвержденными покрытиями подвергали термообработке при температуре 1500˚С. Термообработанные волокна исследовали методом СЭМ с EDS, где было показано образование стеклокерамических покрытий оксидного состава Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2. По результатам СЭМ выбраны оптимальные параметры для нанесения покрытий: 2 слоя 4% раствора органоиттрийоксаналюмоксансилоксана. Анализ полученного покрытия показал, что оно хорошо растекается на подложке, имеет сплошной характер. Толщина покрытия составляла ~1мкм.

1. *Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова* / Пат. РФ 2453550 20.06.2012 Бюл. № 17. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксансилоксанов, связующие и пропиточные композиции на их основе

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОТРУБЧАТЫХ ПОКРЫТИЙ TiO_2, ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ ФТОРА И АЗОТА

Морозов А.Н., Михайличенко А.И.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: smallevil.666@mail.ru

Одним из самых перспективных способов очистки воды и воздуха от органических загрязнителей является их фотокаталитическое окисление. В качестве фотокатализаторов используются пористые материалы, поверхность, которых покрыта нанодисперсным TiO_2 [1]. Основным подходом к улучшению фотокаталитических показателей очистки является модификация TiO_2 путем допирования [2].

В этой работе рассматривается новый фотокатализатор, который представляет собой нанотрубчатое покрытие (НТП) TiO_2, полученное электрохимическим окислением титана во фторидсодержащем электролите, при этом TiO_2 допирован атомами фтора и азота. Такое покрытие представляет собой плотно упакованные массивы нанотрубок TiO_2 с диаметром 105 нм, длиной 28 мкм и толщиной стенок 10 нм, которые расположены параллельно друг другу и перпендикулярно подложке. На внутренней поверхности нанотрубок находятся наночастицы $TiO_xN_yF_z$ [3-4] размером 2 нм.

Покрытие получали электрохимическим окислением титана в электролите, состоящем из 0,5% NH_4F, 4% H_2O и этиленгликоля. Окисление проводили в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 25 °С. В результате электрохимического окисления титана и химического растворения TiO_2 на поверхности металлического титана образовывалась самоорганизующаяся структура из нанотрубок TiO_2, при этом на внутренней поверхности находились нанокристаллы $(NH_4)_2[TiF_6]$. Далее термической обработкой при 500 °С гексафтортитанат аммония подвергался пирогидролизу с образованием наночастиц $TiO_xN_yF_z$, а аморфная структура нанотрубок кристаллизовалась в структуру анатаз. После термообработки покрытие приобретало темно зеленую окраску, характерную для $TiO_xN_yF_z$ [3].

Оптические свойства пленок оценивали, используя спектры диффузного отражения, полученные на приборе Ocean Optics QE65000 с интегрирующей сферой. Сравнение степени поглощения фотокатализаторов проводили по значению функции Кубелка-Мунка в зависимости от длины волны. Согласно полученным данным, образцы, допированные азотом и фтором TiO_2(N,F), обладают более высокой степенью поглощения в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм по сравнению с НТП TiO_2.

Активность пленок диоксида титана оценивали в реакции фотокаталитического окисления метиленового голубого (МГ). В качестве источника света использовали облучатель OSRAM ULTRA-VITALUX (300 Вт), который генерирует смешанное излучение, схожее с излучением солнца. За одинаковое время процесса степень окисления МГ составила 99%, 50% и 35% на НТП TiO_2(N,F), НТП TiO_2 и Degussa P25, соответственно. Эти результаты позволяют утверждать, что НТП TiO_2(N,F) обладает более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с широко используемыми порошкообразными катализаторами. Также стоит отметить, что использование покрытия значительно облегчает технологическое применение катализатора и снижает стоимость очистки.

1. *Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Киселев С.А., Сафатов А.С.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 829–836.
2. *Yoon-Chae Nah, Indhumati Paramasivam, Patrik Schmuki* // ChemPhysChem. 2010. № 11. P. 2698 – 2713.
3. *Kohta Nukumizu, Jun Nunoshige, Tsuyoshi Takata* // Chemistry Letters. 2003. V. 32. № 2. P. 196-197.
4. *Harry A., Seibel H., Karen P., Timothy R., Patrick M.* // J. Mater. Chem. 2009. № 19. P. 471–477.

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Мясниченко В.С.
Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия
E-mail: viplabs@yandex.ru

Исследование фундаментальных свойств металлических наноразмерных структур определяет широкие перспективы практического применения для создания новых материалов с заданными механическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами, а также для разработки качественно новых микроэлектронных приборов. Наблюдается значительный интерес к пониманию процессов, управляющих формированием внутреннего строения металлических кластеров.

Проведено моделирование процесса плавления кластеров $Me@Cu_{N-1}$ (Me = Ag, Pb, Th, Ca, Sr) с плавным нагреванием от 1 K. Рассмотрено два различных магических числа N = 55 и 147, при которых ГЦК кластер имеет форму кубооктаэдра с центральным атомом. Данная форма является одной из наименее устойчивых конфигураций для кластеров меди [1] вследствие малой доли атомов в плотноупакованных гранях (111) среди всех поверхностных.

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный tight-binding потенциал [2] с фиксированным радиусом обрезания – по пятой координационной сфере включительно. В данном методе общая энергия системы рассчитывается как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов) и энергии отталкивания атомов. Скорость изменения температуры U равнялась 1 $пс^{-1}$.

Температура в процессе моделирования определялась средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [3-4] с шагом по времени h = 2.5 фс. Моделирование проводилось в микроканоническом ансамбле на основе методов, изложенных в [3, 5]. Точки структурной перестройки кластеров фиксировались по скачку координационного числа как функции температуры. Симметрия в ближайшем окружении атома определялась с помощью метода анализа общих соседей [6]. Кроме этого, дополнительно в течение всего времени эксперимента, параллельно с визуализацией трехмерной структуры кластера, рассчитывалась функция радиального распределения g(r).

Замещение центрального атома меди металлическим атомом Me большего радиуса увеличивает температуру начала структурной перестройки ГЦК кластера. Максимальное среди рассмотренных составов значение температуры, до 120-160°C для размера N = 55 и 260-350°C для N = 147, достигнуто при использовании Ca и Th атомов в качестве атома замещения.

1. *Мясниченко В.С., Старостенков М.Д.* // Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. Ч.2. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9, № 3. С. 284-286.
2. *Cleri F., Rosato V.* J. Phys. Rev. B. 48, 22, P. 22–33, 1993.
3. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
4. *Pang T.* An Introduction to Computation Physics, University Press, Cambridge, 2006.
5. *Pettifor D.G.* Bonding and Structure of Molecules and Solids, Clarendon Press, 1996.
6. *Honeycut J.D., Andersen H.C.* // Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. J. Phys. Chem. 1987. v.91, P. 4950.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С НАТРИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В СИСТЕМЕ $Na_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$

Нечаев Г.В., Плаксин С.В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: N_gregory@mail.ru

Ранее было показано [1,2], что в определенной области составов системы Na_2O – Al_2O_3 – $ЭO_2$ (Э = Si, Ti, Ge) образуются твердые растворы оксидов четырехвалентных элементов в моноалюминате натрия, обладающие высокой натрий-катионной проводимостью при повышенных температурах. В настоящей работе изучены электрические свойства и структура твердых растворов на основе $NaAlO_2$ в системе Na_2O – Al_2O_3 – V_2O_5.

Образцы получали по методике твердофазного синтеза (конечная температура 1150°C) с последующим прессованием и спеканием при 1250-1300°C в засыпке из порошка того же состава.

Согласно результатам РФА, в исследованной системе твердые растворы образуются в диапазоне концентраций добавки (V_2O_5) 0,025 < x < 0.125. При более высоких концентрациях ванадия образцы становятся неоднофазными, что ведет к резкому снижению электропроводности. Образующиеся твердые растворы при комнатной температуре имеют структуру β-модификации, а при высоких температурах – разупорядоченной γ-модификации моноалюмината натрия.

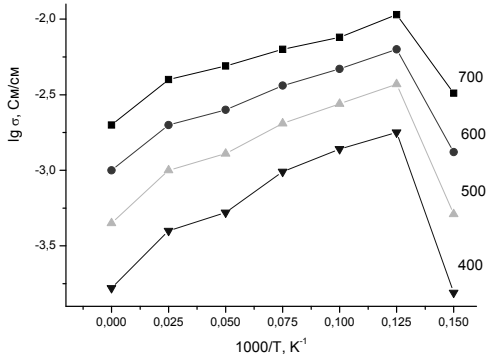


Рис. 1. Концентрационные зависимости электропроводности твердых электролитов системы $Na_{2-2x}Al_{2-x}V_xO_4$

Введение ванадия приводит к существенному возрастанию электропроводности моноалюмината натрия (рис. 1). В пределах однофазной области электропроводность образцов монотонно возрастает по мере увеличения содержания оксида ванадия, достигая максимума на границе однофазной области (для состава с x = 0,125 $\sigma_{300} = 3*10^{-3}$ См/см, $\sigma_{700} = 8*10^{-2}$ См/см). Энергия активации проводимости в пределах однофазной области составляет 46-47 кДж/моль.

1. *Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш, Степанов Г.К. //* Известия АН СССР, сер. «Неорганическ. материалы» 1981. Т.17. №10. С. 1822.
2. *Бурмакин Е.И.* Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов // М.: Наука, 1992. 264 с.

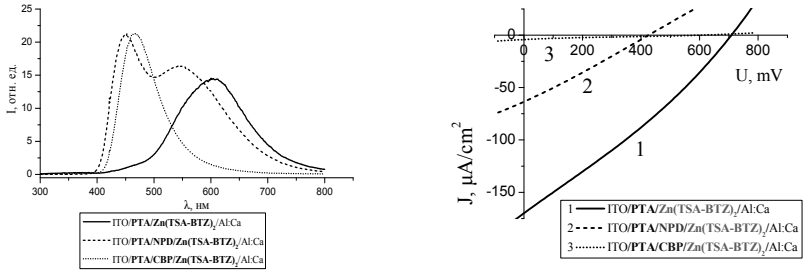
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С СУЛЬФАНИЛАМИНОЗАМЕЩЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Никитенко С.Л., Каплунов М.Г., Якущенко И.К.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: nikitenko@cat.icp.ac.ru

Органические светодиоды перспективны в качестве энергоэффективных и безопасных источников освещения. И интерес к этой теме в научных публикациях в мире по-прежнему остаётся очень высок.

Был исследован ряд комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами в качестве материалов для люминесцентных слоёв в светодиодах на основе органических соединений [1].

Этот новый класс металлокомплексов подходит для изготовления органических светодиодов и обладает рядом интересных свойств, в частности, необычным спектром излучения в электролюминесцентных устройствах с дырочно-транспортными материалами на основе триариламинов из-за образования эксиплексов. Примеры спектров электролюминесценции показаны на рисунке 1. Из рисунка видно, что с дырочно-транспортным слоем CBP, который не является триариламином, проявляется собственное излучение комплекса, а с триариламинами PTA и NPD появляется дополнительная эксиплексная полоса.



а б

Рисунок 1 а - спектры ЭЛ комплекса $Zn(TSA\text{-}BTZ)_2$ с различными дырочно-транспортными слоями, б – вольт-амперные характеристики этих же структур

Образование эксиплексов в структурах на основе новых комплексов цинка делает их перспективными для наблюдения фотовольтаических эффектов, так как образование эксиплексов связано с переносом заряда с фотовозбужденной молекулы на соседние молекулы, что при наличии внешнего электрического поля может привести к появлению фототока.

Нами показано, что электролюминесцентные структуры на основе изученных комплексов обладают двойной функцией - электролюминесценцией и фотовольтаическими свойствами. На рисунке 1 приведён пример фоточувствительности таких структур. Как видно из рисунка образование эксиплексов влияет на фоточувствительность. Плотность фототока в системах с эксиплексами значительно выше.

1. *Каплунов М.Г., Красникова С.С., Никитенко С.Л., Якущенко И.К.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 7-8. С. 91-95.

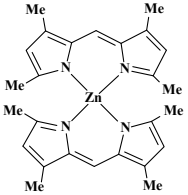
ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТЫ ЦИНКА(II) КАК СЕНСОРЫ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ

Никонова А.Ю.[1], Дудина Н.А.[2], Антина Е.В.[2], Вьюгин А.И.[2]

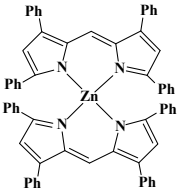
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: nad@isc-ras.ru

Изучение люминесцентных свойств дипирролилметеновых красителей на сегодняшний день является одной из наиболее актуальных задач в области химии ациклических олигопирролов [1]. Ее решение сулит большие перспективы в области создания новых флуоресцентных сенсоров и маркеров. Наряду с устойчивыми борфторидными комплексами, интенсивной флуоресценцией обладают некоторые дипирролилметенаты *d*-элементов, легкость самосборки которых in vivo и in vitro является преимуществом для конкретных задач биохимии, медицины, аналитики. В настоящее время остаются не изученными взаимосвязи люминесцентных свойств и устойчивости как с молекулярной структурой дипирролилметенатов, так и с характеристиками сольватирующей среды.

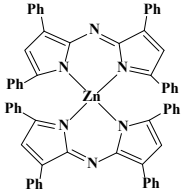
В докладе рассмотрено влияние алкильного, арильного и азазамещения в молекуле 2,2'-дипирролилметена на спектрально-люминесцентные свойства гомолептических комплексов цинка(II) состава $[ZnL_2]$ (соединения **I–III**) в разных по природе органических растворителях.



I



II



III

Дипирролилметенаты **I–III** характеризуются интенсивными хромофорными свойствами в видимой (400–700 нм) области спектра (ε ~10^5 л/(моль·см)). Обнаружена флуоресценция комплексов цинка(II) с метил- и фенилзамещенными дипирролилметенами (соединения **I** и **II** соответственно) в растворах органических растворителей. Величина квантового выхода флуоресценции комплекса **II** достигает ~0.3 в неполярных, ароматических средах (циклогексан, гексан, толуол). Замена фенильных заместителей на метильные (комплекс **I**) приводит к уменьшению значения квантового выхода на порядок (~0.03). Для растворов обоих комплексов при увеличении полярности растворителя наблюдается тушение флуоресценции практически до нуля. Обоснована гипотеза, что селективность флуоресценции комплексов **I**, **II** к свойствам растворителя вызвана дополнительной специфической сольватацией атомов координационного центра электроно- и протонодонорными молекулами. Аза-дипирролилметенат Zn(II) (соединение **III**) характеризуется интенсивным поглощением в области «фототерапевтического окна», но не проявляет флуоресцентных свойств, что исключает возможность его использования в качестве флуоресцентного сенсора.

Дальнейшее исследование структурных, спектрально-люминесцентных свойств родственных дипирролилметенатов позволит провести сопоставление с характеристиками известных на настоящий момент, в том числе дипирролилметеновых, флуорофоров и выявить наиболее перспективные соединения с практической точки зрения для разработки новых флуоресцентных сенсоров полярности среды.

1. *Maeda H.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. V. 64. P. 193-214.

МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ In_2O_3−Au ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ CO

Оводок Е.А.[1], Ивановская М.И.[1], Котиков Д.А.[2]
[1]*НИИ Физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
E-mail: ovodokea@gmail.com

Оксид индия является перспективным материалом для газовых сенсоров, чувствительность которых основана на изменении электропроводности в присутствии анализируемого газа. Ранее было установлено, что наноматериал In_2O_3−Au, синтезированный золь-гель методом, содержащий частицы золота малых размеров, обладает высокой чувствительностью к CO при невысокой температуре детектирования [1]. Предполагаются разные механизмы влияния частиц благородных металлов на изменение электропроводности в газовых средах полупроводниковых оксидов. С учетом этих механизмов снижение температуры определения CO в случае In_2O_3−Au относительно In_2O_3 может быть вызвано как изменением положения уровня Ферми, так и повышением каталитической активности в процессе окисления CO. Эффективность низкотемпературного окисления CO зависит от размера частиц Au и их взаимодействия с оксидом-носителем на границе раздела фаз. Цель работы – изучение методом ИК-спектроскопии особенностей состояния поверхности образцов **In_2O_3** и **In_2O_3−Au** после прогрева на воздухе и в CO-воздушной среде. Выбраны условия обработки в газовоздушной смеси (200 °C), моделирующие условия применения сенсоров на основе In_2O_3−Au для детектирования CO в воздушной среде.

ИК-спектроскопия позволила установить на образцах **In_2O_3−Au** и **In_2O_3** после воздействия CO-воздушной смеси на поверхности оксида индия молекулярно-адсорбированные формы CO (In−O−CO) и карбонильных комплексов (In−CO), что свидетельствует об обратимости процесса адсорбции-десорбции CO в исследуемых условиях или полном превращении CO в продукт реакции окисления. В качестве продуктов реакции каталитического окисления CO обнаружены карбонатные структуры, бидентатно связанные с оксидом индия. В случае активного в отношении CO образца **In_2O_3−Au** после воздействия CO-воздушной среды происходит снятие вырождения колебаний In−O−H (977, 1061, 1118 $см^{-1}$) и их расщепление на три составляющих. Изменение частоты колебаний In−O−H, указывает на участие гидроксильных групп, непосредственно связанных с катионами индия, в активации CO. На основании полученных данных обоснован механизм низкотемпературного детектирования CO на In_2O_3−Au**,** который включает стадии активации молекул монооксида углерода и кислорода, образование активированного комплекса с участием OH-групп, окисление CO активированным кислородом. Предполагается, что OH-группы на границе контактов In_2O_3/Au способствуют разрыхлению связи C≡O в молекуле CO в результате образования водородной связи, повышая тем самым эффективность окисления CO. Центрами активации кислорода являются точечные дефекты структуры In_2O_3, в частности, ионы с пониженной степенью окисления: $In^{2+} + O_2 \rightarrow In^{3+} + O_2^-$.

1. *Оводок Е.А., Ивановская М.И., Котиков Д.А.* // Вестник БГУ сер. 2. 2009. №3. С. 3-6.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО ЦЕРАТА БАРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Оразбек А.[1], Ермолаев Ю.В.[1], Сеитов А.С.[1], Хромушин И.В.[2], Аксенова Т.И.[2]
[1]*Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан*
[2]*Институт ядерной физики РК, Алматы, Казахстан*
E-mail: ainar_09@mail.ru

В связи с ограниченными запасами органического топлива в настоящее время ведется интенсивный поиск высокоэффективных, экологически чистых альтернативных источников энергии. К таким источникам энергии могут быть отнесены электрохимические генераторы тока (ЭХГ), в которых происходит прямое преобразование энергии окисления водорода в электричество. Сдерживающим фактором их широкого использования в промышленности является высокая себестоимость производимой электроэнергии. Одним из путей снижения себестоимости является повышение эффективности топливных элементов ЭХГ, в частности, за счет использования твердофазных электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью и химической стабильностью, особенно по отношению к диоксиду углерода. В последнее время проводятся активные исследования в области подбора материалов для электролитов, анодов и катодов вариациями их составов и физико-химических свойств, которые удовлетворяли бы указанным требованиям. Однако возможности данного направления практически исчерпаны и необходим новый подход к решению данной проблемы.

На основе экспериментальных результатов, полученных авторами данной работы, а также японскими исследователями, было высказано предположение о возможности модификации протон-проводящих свойств перовскитных материалов ABO_3 посредством радиационного воздействия. Ожидается, что под действием облучения возможно частичное восстановление катиона в B-узлах решетки от B^{4+} до B^{3+}. Процесс восстановления является следствием образования радиационных дефектов, а именно, кислородных вакансий. Такое изменение валентности собственного катиона - «хозяина» должно исключить отрицательный вклад примесного иона-допанта в искажения решетки оксида и, по всей видимости, улучшить его проводящие свойства и стабильность.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований влияния облучения тяжелыми ионами аргона и кислорода различных энергий на структуру и свойства цератa бария $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-x/2}$, допированного неодимом (x=0,1). Облучение ионами аргона и кислорода выполнялось на ускорителе ДС-60 ИЯФ РК. Исследования кристаллической структуры облученного цератa бария выполнено на дифрактометре X'PertPRO. Морфология и химический состав локальных фрагментов и заданных участков поверхности и объема изучены с применением сканирующей зондовой микроскопии (NT-MDT) и растрового электронного микроскопа – микроанализатора JEOL JSM-6490. Изучение состояния протонов, кислорода и углеродных примесей в облученном цератe бария выполнено методом термодесорбционной спектроскопии на установке газовыделения с радиочастотным масс-спектрометром МХ-7304 и методом инфракрасной спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр IA-Prestije – 21).

Установлены закономерности изменения кристаллической структуры и состояния поверхности допированного цератa бария под воздействием облучения. Показано, что облучение цератa бария высокоэнергетичными ионами аргона приводит к уменьшению концентрации подвижного кислорода в решетке с ростом дозы облучения, вплоть до полного его исчезновения. Сделан вывод о возможности влияния облучения на тип проводимости этих материалов. Показано, что распыление поверхности керамики при облучении тяжелыми ионами имеет фрагментарный характер, что может быть использовано для увеличения их удельной поверхности.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $LiPO_3 – SiO_2$

Першина С.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н.
Институт высокотемпературной электрохимии РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: SvPershina_86@mail.ru

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к композиционным литий-проводящим электролитам. Это, прежде всего, связано с улучшением рабочих характеристик, а именно механических и транспортных свойств по сравнению с исходными компонентами. Эффект повышения проводимости твердого электролита при распределении в нем наполнителя открыт ещё в 1973 г Лиангом [1]. К настоящему времени известно большое количество композиционных твердых электролитов и интерес к их получению и свойствам только растает. Однако композитов, где один из компонентов находится в стеклообразном виде известно не так уж и много.

Цель данной работы заключается в приготовлении плотных композиционных образцов стеклообразный $LiPO_3$ – высокоупорядоченный SiO_2 (5 – 20 об. % SiO_2).

Стеклообразный LiPO3 был получен традиционным способом путём переохлаждения расплава. В ходе работы были предложены 3 способа получения данных композитов.

Первый способ заключался в непосредственном введении кристаллического SiO_2 в вязкий расплав стекла $LiPO_3$. Для этого расплав стекла, нагретый до 900 °С, доставали из печи и засыпали в него тонкодисперсный порошок кварца, после чего смесь помещали обратно в печь. Для равномерного распределения наполнителя взвесь периодически перемешивали в течение 1 часа. Затем расплав закаливали между двумя металлическими пластинами и отжигали в печи 1 час при 300 °С для снятия микронапряжений. Недостатком данной методики является большая пористость образцов (порядка 20 %), возникающая из-за захватывания воздуха вязким расплавом на стадии введения наполнителя на воздухе. Чтобы свести к минимуму этот негативный фактор, было предложено сначала смешать исходные компоненты, а затем получить расплав при тех же самых условиях и закалить его (2 способ). В результате мы получили плотные образцы композита (плотность порядка 95% от теоретической).

Кроме того, был предложен третий способ приготовления. Навески порошков стекла $LiPO_3$ и SiO_2 гомогенизировали в течение получаса в агатовой ступке. Полученную смесь прессовали в таблетки с помощью вакуум-пресса при давлении 150 МПа. Для увеличения плотности, полученные образцы быстро нагревали в печи при 650 °С и сдавливали (прикладывали нагрузку).

Все полученные образцы исследовали методами РФА (рентгенофазовый анализ), ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) и электрохимического импеданса.

По результатам РФА на диффрактограммах всех образцов наблюдается гало аморфной фазы и пики кварца. Однако с помощью ДСК было обнаружено изменение температуры стеклования в образцах, полученных 1 и 2 способами относительного чистого $LiPO_3$, что возможно связано с частичным растворением кварца и образованием стекла другого состава, предположительно на поверхности частиц SiO_2. Таким образом, возможно химическое взаимодействие компонентов композита на поверхности кварца.

Измеренные при комнатной температуре электропроводности композитов составляют: $1{,}0\times10^{-8}$ См/см (способ 1), $3{,}7\times10^{-8}$ См/см (способ 2), $1{,}2\times10^{-8}$ См/см (способ 3), что на порядок выше, чем у чистого метафосфата лития (4×10^{-9} См/см).

Работа выполнена по программе поддержки интеграционных проектов УрО РАН. Проект № 12-И-3-2004.

1. *Liang C.C. //* J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. N. 10. P. 1289-1292.
2. *Money B.K., Hariharan K. //* J. Appl. Phys. A. 2007. № 88. P. 1-10.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПАКЕТОВ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nb-Al

Прохоров Д.В., Карпов М.И., Коржов В.П., Кийко В.М., Желтякова И.С.
Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: prohorov@issp.ac.ru

Для получения пакетов, содержащих несколько десятков Nb-фольг, чередующих с фольгами из алюминия, с помощью диффузионной сварки (ДС) под давлением получали многослойные композитные пластины Nb/Al с определенным отношением Nb:Al. Например, если Nb:Al = 4, что на диаграмме состояния Nb-Al соответствует однофазной области в предположении, что при образовании β-Nb_3Al Nb и Al в процессе взаимной диффузии расходуются полностью.

Для получения композитов Nb/Al с толщинами слоев обоих компонентов меньше 1 *мкм* ДС совмещали с ранее разработанным методом пакетной прокаткой (ПП). В технологии «ПП + ДС» при сборке пакетов использовали не чистый алюминий, а его сплав с 2 *мас.%*Si. Для увеличения прочности алюминия и улучшения совместной деформации с ниобием. Первый цикл состоял из прокатки многослойного пакета фольг Nb и AlSi на вакуумном прокатном стане и последующей прокатки при комнатной температуре, в результате получили многослойную Nb/AlSi-ленту. Второй цикл состоял из аналогичной операции но в место фольг Nb в данном случае прокладывали уже фольги Nb/AlSi. И после второго и третьего циклов из фольг данных лент собирали пакеты для диффузионной сварки.

Например, для композитов Nb/AlSi, представленных в данной работе, в 1-м цикле пакет собирался из 16 Nb-фольг толщиной 0.3 *мм* и 15 фольг из сплава Al-Si толщиной 0.05 *мм*. Сварка пакета происходила в процессе прокатки на вакуумном стане с нагревом при 450°C и прокатки при комнатной температуре до 0.3 *мм*. Из отрезков этой ленты собирался 2-й пакет, и цикл повторялся. И только в 3-м цикле пакет из уже многослойных фольг подвергался ДС. Расчетное отношение Nb/AlSi = 3. Это соответствует двухфазной, β-Nb_3Al + σ-Nb_2Al, области диаграммы Nb-Al.

После ДС композиты Nb/Al, изготовленные ДС и «ПП + ДС», а также другие композиты представляли собой массивные пластины размером до ~35×40 $мм^2$ и толщиной 2.5-3.5 *мм*. Наружные Nb-фольги брались большей толщины, чем внутренние, например 0.1 – для Nb/Al. Поэтому при ДС они «не прорастали интерметаллидом насквозь» и служили своего рода консолидирующими обкладками получаемых пластин материала.

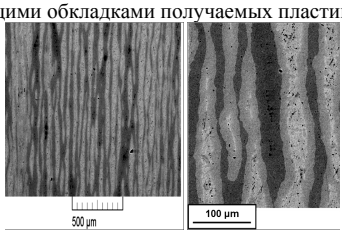


Рис. 2 Микроструктура многослойного композита Nb/AlSi после двух циклов пакетной прокатки и диффузионной сварки

Независимо от метода получения многослойного материала, упрочненного слоями интерметаллического соединения Nb_3Al, численные значения кратковременной прочности композита при температурах от 1200 до 1350°C изменялись в диапазоне 200-360 *MPa*. При комнатной температуре она равнялась ~430 *MPa*. Высокотемпературная прочность многослойных композитов со слоями из твердого раствора на основе ниобия в том же температурном интервале падала до ~120 *МПа*.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Пташкина Т.В., Козенков О.Д., Косилов А.Т.
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: tatptashkina@yandex.ru

Современное машиностроение предъявляет все более высокие требования к механическим характеристикам металлов и сплавов, которые на сегодняшний день практически достигли своих предельных значений. В связи с этим разрабатываются новые классы материалов, при этом большое внимание уделяется уже известным процессам формирования композиционных материалов, таким, как электрохимическое осаждение [1].

Одним из основных факторов, определяющих физико-химические свойства композиционных электролитических покрытий (КЭП), является их структура, а именно равномерность распределения и характер взаимодействия между металлической матрицей и дисперсными частицами. Получение катодных осадков требуемой структуры позволит создавать материалы с заданными свойствами [2].

Целью данного исследования является определение влияния технологических параметров электролитического осаждения композитов из электролитов, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ) или ультрадисперсные алмазы (УДА), на их структуру и свойства.

Объектами исследования являлись водные суспензии солей $NiSO_4$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, содержащие частицы УНТ и УДА, медные и никелевые КЭП, осажденные из сульфатных и хлористых электролитов.

Дисперсии углеродных материалов изучались методом фотонной корреляционной спектроскопии с помощью спектрометра Photocor – Complex. Исследования показали малую устойчивость суспензий УДА также как и УНТ на основе водных растворов электролитов. Обнаружено разделение наночастиц на отдельные фракции. Установлена стадийность образования агломератов, приводящая к фракционированию частиц в растворе. Определен критерий позволяющий оценить склонность суспензии к коагуляции. Предложен способ поддержания достаточно малых размеров и высокой концентрации наночастиц УДА в суспензии в процессе электролитического осаждения наноструктурированных покрытий, а так же полное восстановление по концентрации и размерам частиц за счет ультразвукового воздействия.

Никелевые и медные КЭП осаждали на медные подложки в термостатированной стеклянной ячейке при 20 °С. Использовался режим перемешивания, вертикальное и горизонтальное расположение электродов. Толщина покрытий составляла не менее 100 мкм. Определены оптимальные технологические режимы для получения композиционных материалов, модифицированных УНТ и УДА в медной и никелевой матрицах.

Микротвердость композиционных покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3 методом статического вдавливания алмазной пирамиды. Установлено улучшение качества покрытия пленочных образцов и увеличение микротвердости в 1,5-2 раза при повышении концентрации УНМ до 5 г/л.

Дальнейшее изучение процесса осаждения даст возможность понимания и управляемого создания новых композиционных материалов с заданными свойствами.

1. *Сайфулин Р.С.* Комбинированные электрохимические покрытия и материалы // М: Химия. 1972. С. 168.
2. *Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М.* // Материаловедение. 2008. № 5. С. 24-27.

НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ СЕЛЕНИДОВ МЕДИ, РАСТУЩИЕ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ

Селенских Я.А., Колосов В.Ю.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
E-mail: yaroslava.selenskih@usu.ru

С развитием нанотехнологий растёт интерес к синтезу и исследованиям нитевидных и острийных наноструктур. В данной работе методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследуются особенности образования таких структур в тонких (20-100 нм) плёнках. Плёнки селена получали термическим напылением в вакууме на слюду с подслоем углерода и после отделения от подложки помещали на стандартные медные сеточки. С течением времени в этих пленках могут формироваться различные нитевидные кристаллы, усы, разнообразной формы и размеров. Условно можно выделить несколько групп (на рис. 1 отмечено по одному типичному кристаллу каждой группы):

1) прямые кристаллы (помечены на рисунке как S), имеют длину от 2 до 11 мкм, ширину около 0,2 мкм, имеют большую толщину, чем другие кристаллы (темнее на снимке);

2) изогнутые кристаллы (B) – изгибаются от основания, более широкие и тонкие, чем прямые, имеют размеры от 1,5 до 4 мкм, ширину от 0,2 до 1,5 мкм, радиус изгиба от 0,4 (на кончике) до 3,3 мкм;

3) «крючки» (H) – кристаллы, растущие от основания прямо, но на кончике загибающиеся в форме булавочной головки. Размеры варьируются от 2 до 8 мкм, ширина прямой части около 0,2 мкм, изогнутой – 0,4…0,5 мкм, радиус изгиба 0,26…1,70 мкм.

Также можно выделить: двоякоизогнутые кристаллы (F), малые вторичные кристаллиты (O), пучки игловидных кристаллов (N).

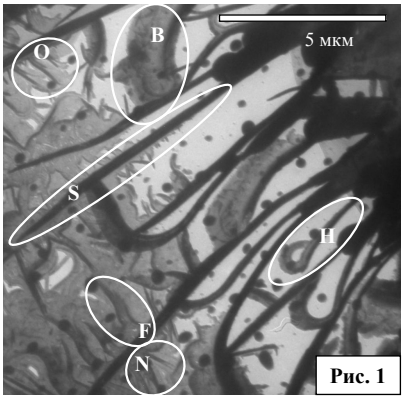


Рис. 1

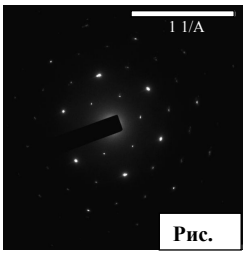


Рис.

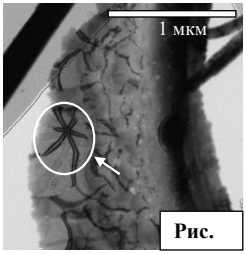


Рис.

Первичное образование нитевидных кристаллов обнаружено в областях, где селеновая пленка соприкасается с медной сеточкой, поэтому логично полагать, что их рост происходит в результате химического взаимодействия, сопровождаемого диффузией. Расшифровка некоторых микроэлектронограмм (рис. 2) выявляет различные фазы селенида меди. Для ПЭМ изображений нанотонких (20-100 нм) нитевидных кристаллов характерно наличие изгибных экстинкционных контуров (рис. 3), свидетельствующих о существенном внутреннем искривлении кристаллической решётки (не связанного с изгибом кристалла как целого). Это необычное явление свойственно росту кристаллов в аморфных плёнках [1]. В дальнейшем представляют интерес более детальные исследования образования и строения нитевидных кристаллов с подобными видами искажений.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ.

1. V Y Kolosov and A R Thölen, Acta Mat. 48, (2000) 1829.

ГАФНИЙКАРБОСИЛАНЫ – МОДИФИКАТОРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Блохина М.Х., Щербакова Г.И., Сидоров Д.Г., Сидоров Д.В.
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: xumuk17@mail.ru

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) обладают высокой термической стабильностью и высокими прочностными характеристиками, однако при температурах выше 450°С в атмосферных условиях из-за недостаточной устойчивости к окислению УУКМ теряют прочность, что обуславливает необходимость их защиты с целью использования подобных материалов в экстремальных условиях.

Основными материалами, обеспечивающими защиту УУКМ от окисления, являются карбиды кремния и тугоплавких металлов: циркония, титана, гафния, ниобия, молибдена, рения, вольфрама [1].

В ГНИИХТЭОС разработан метод получения силицированных углеродкерамических материалов УУКМ с применением предкерамических поли(олиго)гафнийкарбосиланов.

С этой целью на лабораторной установке были синтезированы поли(олиго)гафнийкарбосиланы и изучены их физико-химические свойства. Все синтезированные гафнийкарбосиланы хорошо растворимы в углеводородных растворителях, что позволило использовать их для приготовления пропиточных композиций, которые могут быть использованы для получения высокотемпературных окислительностойких матриц и защитных покрытий.

Силицирование углерод-углеродных композиционных материалов, то есть насыщение их SiC и создание карбидокремниевой матрицы, является методом объемной защиты углерод-углеродных материалов с получением УУКМ. В основе разработанного метода лежит общий метод ПИП – пропитки (1стадия) и пиролиза (2 стадия).

Пропитка, т. е. закрытие пор углеграфитовых материалов, достигается многократным, последовательным проведением следующих стадий: 1стадия – пропитка углеграфитовых образцов растворами гафнийкарбосиланов и 2 стадия – пиролиз, то есть высокотемпературная обработка в инертной атмосфере.

Особенностью модифицирования углерод-углеродных материалов с помощью пропиточных композиций на основе гафнийкарбосиланов является возможность вводить карбид кремния, модифицированный карбидом гафния в углеродный каркас по упрощенной технологии, с минимальными энергозатратами.

Введение карбида кремния, модифицированного карбидом гафния, в углеродный каркас позволяет создавать непрерывные особо прочные керамические структуры во всем объеме материала.

1. *Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* Жаропрочные углеродные материалы. / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6 С.31-38. № 7 С. 10-15.

МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УДАРНЫХ ВОЛН

Скрипняк В.В.[1,2]
[1]*Томский государственный университет, Томск, Россия*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*
E-mail: skrp2006@yandex.ru

В настоящее время многоуровневый подход интенсивно развивается для прогнозирования физико-механических свойств новых материалов.

В данной работе обсуждаются подходы к решению проблем построения вычислительных многоуровневых моделей для прогнозирования процессов деформации и динамического разрушения в оксидных керамических материалов с учетом их структуры.

Рассмотрены особенности применения многоуровневого подхода для моделирования динамических воздействий на хрупкие материалы с гетерогенной структурой. Процессы деформации и повреждения на сопряженных структурных уровнях, как правило, имеют существенно различающиеся характерные времена релаксации.

При описании процессов релаксации на более высоком структурном уровне предлагается учитывать интегральный результат протекания процессов на более низком уровне. В этом случае удобно использовать для описания структурных изменений не кинетические, а эволюционные уравнения.

В работе представлены результаты двухуровневого моделирования процессов деформации и повреждения и разрушения оксидных керамических материалов с поровыми структурами, а также керамических композиционных материалов [1-4].

Показано, что процесс фрагментации керамики при ударно-волновых воздействиях кластеры наноразмерных пор в керамических материалах являются центрами зарождения повреждений. При ударно-волновом нагружении керамических материалов наличие кластеры наноразмерных пор приводит к существенному снижению величины предела упругости Гюгонио.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.B37.21.0441 и 14.132.21.1700.

1. *Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.В. //* Изв. ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 12/2. - С. 213-218.
2. *Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Кульков С.С., Коробенков М.В., Скрипняк В.В. //* Вестник Томского гос. университета. Математика и механика. 2010. Т.11. № 3. - С. 94- 101.
3. *Skripnyak V.A., Skripnyak E.G., Pasko E.G., and Skripnyak V.V. //* Physics of Extreme States of Matter-2010. Ed. V.E. Fortov, B.S. Karamursov, A.I. Temrokov et.al. Chernogolovka. 2010. – P.64-67.
4. *Skripnyak V.A., and Skripnyak E.G. //* Proc. Int. Conference "Shock Wave in Condensed Matter", Saint-Petersburg - Novgorod, 5-10 September, 2010. C. 319-322.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Скрипняк Н.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
Email: natali.skrp@mail.ru

В настоящее время ведутся интенсивные работы по разработке технологий повышения прочностных свойств легких конструкционных сплавов, которые должны обеспечить качественное повышение эффективности в автомобильной, авиационной и космической технике, судов, медицинских имплантатов и оборудования, энергетических установок, спортивного инвентаря. Основным препятствием к применению новых поколений легких сплавов с ультрамелкозернистой структурой, обладающих высокими удельными прочностными свойствами в статических условиях нагружения, остается недостаточная изученность закономерностей влияния структуры на механические свойства при циклическом и интенсивном динамическом нагружении [1].

В данной работе представлен обзор результатов исследования механического поведения магниевых, титановых и алюминиевых сплавов после обработки методами интенсивной пластической деформации (равноканального углового прессования, объемной циклической ковки и др.), выполненных в Томском государственном университете.

Показано, что с уменьшением размеров зерна магниевых сплавов Ма2-1, Ма8 до ~ 1 мкм характеристики конструкционной прочности (предел текучести, временное сопротивление разрушению) увеличиваются с ростом скорости деформации в диапазоне от 1 до 10^3 c^{-1}.

Параметр скоростной чувствительности напряжения течения $[\partial(\ln\sigma_s)/\ \partial(\ln\dot{\varepsilon}\ )]_{\varepsilon}^{p}$ в указанном диапазоне скоростей деформации различен у сплавов с крупнокристаллической и ультрамелкозернистой структурой.

Обнаружено, что при скорости деформации выше 10^2 c^{-1} у магниевых сплавов на мезоскопическом и микроскопическом уровнях происходит самоорганизация процессов локализации пластической деформации и зарождения повреждений.

Анализ изменения фрактальной размерности Хаусдорфа поверхностей разрушения образцов ультрамелкозернистых сплавов после высокоскоростного растяжения или сжатия свидетельствуют о существовании режимов деформации и разрушения с развитием самоорганизации на более низких структурных уровнях. Эти процессы могут приводить к снижению величины предельных неупругих деформаций перед разрушением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.B37.21.0441 и 14.132.21.1700.

1. *Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Козулин А.А., Скрипняк В.В.* // Изв. вузов. Физика. -2012. –Т. 55. - № 9/3. - С. 109 -113.

ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ Nb-Si, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Кийко В.М.,
Прохоров Д.В., Желтякова И.С.
Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: stroganova@issp.ac.ru

Сплавы на основе Nb-Si привлекают все больше внимания и рассматриваются как кандидаты на создание нового поколения жаропрочных сплавов. Благодаря своей высокой температуре плавления 1920°C, созданные из них конструкционные материалы будут способны работать при температурах 1300°C и выше.

Сплав Nb-6,5 мас.%Si сначала получали в виде цилиндрических слитков методом плавки во взвешенном состоянии в Ar-атмосфере с разливкой в массивную Cu-изложницу. Далее они переплавлялись в вакуумной установке с индукционным нагревом в тигле из ZrO_2. Тигель с образцом помещали на специальном держателе внутрь индуктора, производили полное расплавление образца, после чего выводили тигель из индуктора вниз со скоростью 3-9 мм/мин. Градиент температуры создавался за счет перемещения этой конструкции из горячей зоны в холодную с заданными скоростями.

По данным микроанализа в полученных сплавах обнаружены две характерные зоны: эвтектическая и эвтектоидная. Эвтектическая зона представлена интерметаллидной матрицей Nb_3Si серого цвета, в которой расположены светлые выделения, палочковидной формы, твёрдого раствора Si в ниобии Nb(Si); эвтектоидная зона состоит из интерметаллидной матрицы Nb_5Si_3 и также твердого раствора.

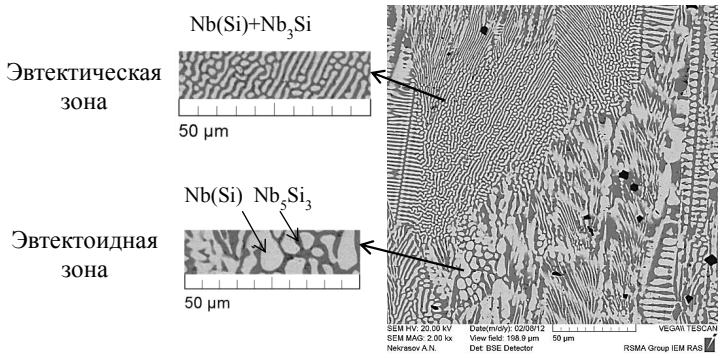


Рис.1 - Микроструктура участка продольного сечения образца сплава Nb-6.5 мас.%Si, охлаждённого со скорость 9 мм/мин.

Как видно на рис.1 структура имеет направленность. Результаты испытаний образцов сплавов на 3-точечный изгиб в температурном интервале от 1200 до 1350°C показали достаточно высокие значения. При 1200-1250°C кратковременная прочность ~ 800 МПа, при 1350°C - ~600 МП. Достигнутый уровень прочности свидетельствует о перспективности материалов, созданных на основе Nb-Si.

АНИОННОЕ ДОПИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КИСЛОРОД-ИОННЫХ И ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Тарасова Н.А.[1], Анимица И.Е.[1], Денисова Т.А.[2], Невмывако Р.Д.[2], Кавун В.Я.[3]
[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[3]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
E-mail: Natalia.Tarasova@usu.ru

В настоящий время актуальной проблемой является поиск фаз, обладающих высокотемпературной протонной проводимостью. Одним из классов высокотемпературных протоников являются сложные оксиды со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке. Широко изученным кислородно-ионным и протонным проводником является индат бария $Ba_2In_2O_5$. Модифицирование его структуры путем замещения атомов в Ba- и In-подрешетках позволило получить новые высокопроводящие соединения. Однако при этом практически не изучена возможность анионного допирования $F^-\rightarrow O^{-2}$, которое может открыть принципиально новые пути для модифицирования структуры и свойств сложных оксидов. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на подвижность ионов кислорода и протонов, и в конечном итоге – на величину электропроводности. В связи с этим особый интерес вызывает непосредственное воздействие на анионную подрешетку путем ее допирования фторид-ионами.

В системе $BaO\text{-}BaF_2\text{-}In_2O_3$ получены твердые растворы на основе индата бария $Ba_2In_2O_5$ при замещении части позиций кислорода на ионы F^-. Полученные оксифториды способны к обратимому поглощению паров воды и проявлению протонного переноса. На основе методов ИКС и ЯМР ^1H (MAS) определен состав протонсодержащих групп и места их локализации в структуре гидратированных оксифторидов. Установлено, что основной формой нахождения протонов являются кристаллографически неэквивалентные гидроксо-группы. С увеличением концентрации фтора происходит уменьшению степени гидратации и перераспределение концентрации ОН-групп: наиболее значимо уменьшается сигнал от ОН-групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Особенности температурного поведения системы протонов в изученных оксифторидных фазах проанализированы с помощью стационарного метода ЯМР ^1H. Из температурных зависимостей ширины интегральной линии ЯМР от всех групп протонов следует, что температура перехода протонов в подвижное состояние зависит от концентрации ионов фтора. Так, при увеличении значения y в образцах $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$ от 0.02 до 0.24 температура перехода снижается на ≈30°, а доля подвижных протонов при одной и той же температуре (> +75°C) выше для образца бóльшим содержанием фтора.

Проведено комплексное исследование транспортных свойств полученных оксифторидов в широкой области температур, pO_2, pH_2O. Осуществлена дифференциация общей проводимости на ионную (протонную, кислородную и фтор-ионную) и электронную. Впервые обнаружено, что независимо от механизма введения фтора и степени упорядочения вакансий кислорода, для всех исследуемых оксифторидов наблюдается рост проводимости при малых концентрациях фтора. Данный эффект обусловлен дополнительным электростатическим отталкиванием ионов F^- и ионов кислорода в анионной подрешетке, приводящим к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности как кислорода, так и протонов.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31234 мол_а и программы поддержки совместных проектов УрО-ДВО РАН (грант № 12-С-3-1001).

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БОРОРАГНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ – ПРОДУКТОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА КАРБОРАНА $C_2B_{10}H_{12}$

Гатин А.К., Гришин М.В., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.
Институт химической физики РАН, Москва, Россия
E-mail: vch.ost@mail.ru

Карбораны и наноструктуры на их основе имеют потенциально широкий спектр применения. Действительно, большое сечение поперечного захвата нейтронов у карборанов позволяет использовать их в качестве детекторов нейтронного излучения и преобразования энергии нейтронов в электрический ток. Чувствительность карборанов к нейтронному излучению может также использоваться в лечении онкологических заболеваний. Также возможно применение этих соединений в качестве катализаторов, а высокая энергетическая плотность бороводородов вместе с учетом стабильности борорганических наночастиц при нормальных условиях делает их эффективными энергоповышающими добавками.

Нашей задачей в рамках работы являлось установление структуры и электронного строения борорганических наночастиц (БОН), синтезированных из карборана $C_2B_{10}H_{12}$ путем высокотемпературного пиролиза его паров. Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии обнаружены и исследованы шарообразные, линзовидные и бесформенные наночастицы. Шарообразные и линзовидные частицы обладают металлическим типом проводимости, а бесформенные – полупроводниковым. БОН, имеющие металлический тип проводимости, состоят из связанных между собой частично дегидрированных молекул карборана, сохраняющих бор-углеродное ядро C_2B_{10}. Установлено, что ширина зоны карбидов бора растет с уменьшением содержания углерода и составляет от 0.77 эВ для $C_{4.2}B_{10}$ до 1.8 эВ для $C_{0.2}B_{10}$. Малое содержание углерода в бесформенных БОН означает, что свойства таких БОН должны быть близки к свойствам наночастиц бора, состоящих из соединенных между собой икосаэдров B_{12}. Отличие борного икосаэдра от карборанового икосаэдра C_2B_{10} заключается в том, что первый имеет незаполненную верхнюю валентную орбиталь, в то время как в карборановом икосаэдре все орбитали заполнены (недостающие для заполнения верхнего валентного уровня борного икосаэдра электроны поставляются двумя атомами углерода). Именно поэтому ширины запрещенной зоны бора (~ 2 эВ) и бесформенных БОН (~ 1.6 эВ) превышают практически нулевые ширины запрещенной зоны карборанов и структурированных (шарообразных и линзовидных) БОН. Как следствие, структурированные БОН демонстрируют в экспериментах металлический тип проводимости, а бесформенные БОН – полупроводниковый.

БИКЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ АКТИВНОГО СЛОЯ – ТОНКОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ

Хламов И.И., Коваленко А.С., Калинина М.В., Морозова Л.В., Иванова А.Г., Шилова О.А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anseko14021990@gmail.com

Важной задачей науки и техники является создание новых, высокоэффективных материалов. Нанотехнологии в последнее десятилетие стали основным направлением создания материалов. Наноматериалы могут представлять собой порошки, композиты, пористые мембраны и адсорбенты, пленки и т.п. Перспективы их использования связаны с возможностью реализации новых физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, что в дальнейшем позволит создавать новые функциональные материалы с существенно улучшенными свойствами.

Цель данной работы заключалась в получении бикерамической композиции, состоящей из носителя (матрицы на основе электропроводящих оксидов) и полупроводникового оксидного слоя, нанесенного на матрицу, которую можно использовать как электродный материал для суперконденсатора. Подбирая состав и поровую структуру матрицы и оксидного слоя, можно комбинировать свойства бикерамических композитов. Основными требованиями, предъявляемыми к электродным оксидным материалам, являются высокие значения удельной электропроводности при низких и средних температурах (25–500 °C), рабочей удельной ёмкости и внутренней удельной поверхности. В качестве матрицы были выбраны следующие материалы: 1) пористый композит на основе оксида индия (In_2O_3), который имеет кубическую объемноцентрированную структуру и является вырожденным полупроводником n-типа с высокой концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда (электронов); 2) сложный хромит, $(Nd,Ni)CrO_3$, являющийся полупроводником p-типа со структурой орторомбического перовскита. На керамические матрицы из In_2O_3 или хромита неодима наносили магнетит (Fe_3O_4), имеющий кубическую структуру типа шпинели.

Нанокристаллический In_2O_3 был получен методом химического осаждения гидроксида индия с последующей термообработкой. Данный метод позволяет снизить температуру спекания синтезированных порошков на 200–300 °C. Синтез $(Nd,Ni)CrO_3$ проводили методом совместной кристаллизации растворов солей с добавлением в качестве порообразователя раствора поливинилового спирта (ПВС) в количестве от 10 до 20 мас. % (сверх основной массы шихты). Исследование керамики на основе хромита неодима с заданной поровой структурой показало унимодальное распределение пор по размерам, средний радиус пор составляет 80 нм. Синтезированные наноструктурированные керамические композиты на основе оксида индия и сложного хромита неодима, благодаря высокой пористости (55%) и удельной электропроводности (до 40 См/см), могут быть использованы в качестве пористой матрицы для нанесения активного оксидного керамического слоя на основе магнетита, обладающего псевдоемкостью. Нанокристаллический Fe_3O_4 наносили методом адсорбционной сборки (ионного наслаивания) на пористую матрицу из оксида индия или сложного хромита неодима (тем самым модифицируя свойства поверхности матрицы). Исходя из исследований с помощью электронной микроскопии, выявлено, что нанокерамическая матрица обладает рыхлой, более пористой структурой, чем магнетит, который имеет мелкокристаллическую структуру с меньшим размером пор. Таким образом, полученная бикерамика обладает так называемой «двойной пористостью», что характеризует ее как материал с высокоразвитой удельной поверхностью. Данные бикерамические электроды в сочетании с неорганическим электролитом и мембраной-сепаратором перспективны для суперконденсаторов, осуществляемых накопление заряда, как электростатическим путем, так и за счет фарадеевск

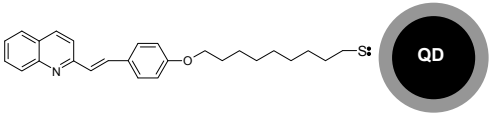
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS и 2-(4-[4-МЕРКАПТОНОН-1-ОКСИ]СТИРИЛ)ХИНОЛИНА

Чащихин О.В.
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E–mail: ovchasch@gmail.com

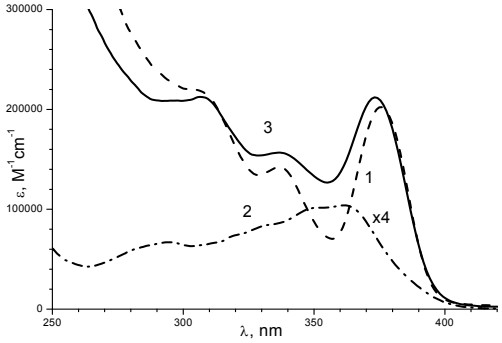
В последнее время активно исследуются управляемые гибридные наноструктуры, в которых неорганическая наночастица (квантовая точка) модифицируется за счет связывания с органическим лигандом. Для модификации квантовых точек на основе CdS часто используются соединения, содержащие тиольный фрагмент [1, 2]. Управление свойствами таких гибридных наноструктур осуществляют путем "переключения" органического лиганда между (как минимум) двумя термодинамически стабильными состояниями.

Ранее нами было показано, что в качестве такого "переключателя" можно использовать производные 2-стирилхинолина, которые переходят из одного состояния в другое под действием света и/или протона.

В настоящей работе осуществлен синтез гибридной наноструктуры на основе квантовой точки CdS (диаметр точки 2.5 нм) и органического лиганда 2-(4-[4-меркаптонон-1-окси]стирил)хинолина. Исследованы спектральные свойства полученной системы, показана возможность управления её люминесценцией при помощи облучения светом с различными длинами волн.



Строение гибридной структуры подтверждено данными спектров УФ-поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00636).



1. Erno Z., Yildiz I., Gorodetsky B., Raymob F. M. , Branda N. R. // *Photochem. Photobiol. Sci*., 2010, **9**, 249–253.
2. Klajn R., Stoddart J.F, Grzybowski B.A. // *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2203–2237.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДЕКАГИДРОАКРИДИНДИОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

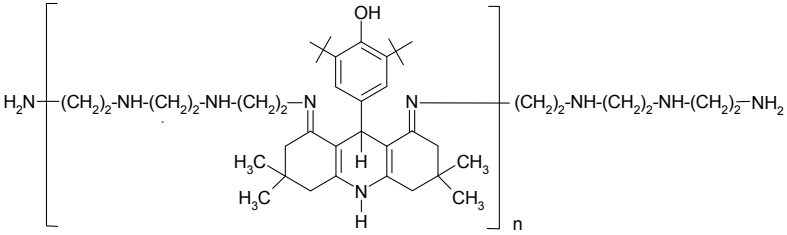
Чигорина Т.М., Горбунов А.И., Дзебоева А.С.
Северо-Осетинский государственный университет им.К.Л.Хетагурова, Владикавказ, Россия
E-mail: tchigorina@mail.ru

Функциональные производные акридина и его гидрированные аналоги играют важную роль в фундаментальных и прикладных аспектах химии гетероциклических соединений. Многие вопросы химии 1,8-диоксодекагидроакридинов остаются малоизученными. Наиболее актуальные из них связаны с разработкой новых универсальных методов синтеза, исключающих применение сильнокислых сред, получением функциональных производных по карбонильным группам, изучение каталитических превращений (гидрирование, гидроаминирование) декагидроакридин-1,8-дионов. При всем многообразии методов синтеза азометинов до сих пор нет универсального метода, особенно в синтезе кетиминов (продуктов конденсации кетонов с аминами) и особенно с ди-, три- и полиаминами.

В работе впервые рассмотрена реакция конденсации дикарбонильных соединений с изолированными группами C=O на примере 10-незамещенного декагидроакридиндиона с фрагментом пространственно-затрудненного фенола с алифатическими диаминами. Использование в качестве методологии научного исследования системного подхода к изучению конденсаций такого типа позволило объяснить направление протекания таких реакций и показать, что и в этом случае конденсация протекает по классической схеме с образованием соответствующих кетиминов (оснований Шиффа).

Получены новые полиазометины на основе декагидроакридиндиона, содержащего фрагмент пространственно-затрудненного фенола в основной цепи, и исследованы их основные физико-химические свойства. Возможность синтеза азометинов, основанного на реакции иминного обмена, обусловлена равновесной природой реакций конденсации аминов с карбонильными соединениями. Это превращение особенно целесообразно применять в случае иминов, являющихся производными затрудненных кетонов, которые заведомо с трудом будут вступать в непосредственную конденсацию.

Выявляя особенности протекания реакции конденсации карбонильных соединений с аминами, показано, что в зависимости от условий проведения реакции конечными продуктами могут быть как олигомерные соединения (метод сплавления компонентов без растворителя), так и более полимеризованные при ультразвуковом воздействии в растворителе. Структура продукта конденсации (полиазометина) подтверждена методами ИК-, ЯМР^{1}H – спектроскопии и представлена ниже:



Существенным в представляемой реакции конденсации является возможность образования полиазометинов с достаточно высокой молекулярной массой (оцениваемой обычно по значениям вязкости растворов полимеров), что необходимо для реализации свойств полиазометинов и, в первую очередь, способности к образованию покрытий, пленок и волокон.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЕМЕЙСТВА ДВОЙНЫХ РУБИДИЙ-ЛАНТАНОИДНЫХ МОЛИБДАТОВ

Чимитова О.Д.[1], Базаров Б.Г.[1,2], Атучин В.В.[3], Доржиева С.Г.[1],
Молокеев М.С.[4], Базарова Ж.Г.[1,2]
[1]*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*
[2]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия*
[3]*Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[4]*Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия*
E-mail: chimitova_od@mail.ru

Сложные оксидные соединения на основе щелочных и редкоземельных элементов привлекают большое внимание благодаря наличию комплекса полезных физико-химических свойств (электрических, оптических, лазерных и др.). Данная работа посвящена синтезу и исследованию структурных, спектроскопических свойств и микроморфологии двойных молибдатов состава $RbLn(MoO_4)$, образующихся в системах Rb_2MoO_4–$Ln_2(MoO_4)_3$. Соединения группы $RbLn(MoO_4)_2$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) получали в результате многостадийного отжига с промежуточными перетираниями стехиометрических количеств соответствующих оксидов лантаноидов, триоксида молибдена и молибдата рубидия при температуре 400−600°C в течение 100 ч. Установлена ромбическая структура $RbEu(MoO_4)_2$ с пр. гр. *Pbcn*. Структура молибдатов данного семейства $RbLn(MoO_4)_2$ каркасная, составлена из тетрагональных антипризм LnO_8 и RbO_8, соединенных между собой боковыми ребрами и чередующихся в шахматном порядке. Слои объединяются в каркас посредством общих кислородных вершин с межслоевыми MoO_4-тетраэдрами (рис. 1).

Микроморфология и химический состав полученных соединений изучены методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом на приборе EPMA LEO 1430. Полученные образцы сформированы агломерированными пластинчатыми микрокристаллами со сглаженными краями (рис. 2).

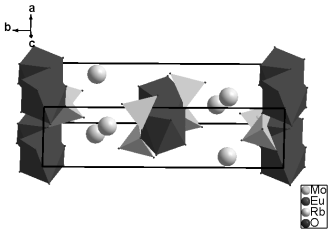


Рис. 1. Кристаллическая структура $RbEu(MoO_4)_2$.

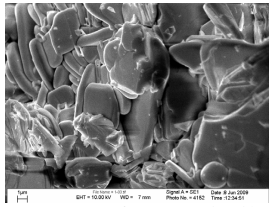


Рис. 2. Микроморфология $RbNd(MoO_4)_2$.

На оптических спектрометрах LS55 и Lambda950 фирмы Perkin-Elmer изучены оптические свойства $RbEu(MoO_4)_2$. Данный молибдат обладает интенсивной люминесценцией в «красной» области спектра при энергиях возбуждения в области 2.2–3.5 эВ. Спектры типичны для f-f переходов в ионе Eu^{3+}. Положение наиболее интенсивных полос в спектре возбуждения 395 и 465 нм соответствует длинам волн, которые обычно используются для возбуждения люминофоров в светодиодах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-08-00681-а, № 12-02-90806-мол_рф_н, Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28, гранта Президента РФ № МК-6247.2013.2 и Президиума РАН № 8.12

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТАНТАЛА ЧЕРЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Шатунов В.В., Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Блохина М.Х., Варфоломеев М.С., Стороженко П.А.
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений, Москва, Россия
E-mail: sha2nov@rambler.ru

Карбид тантала является тугоплавким соединением ($T_{пл}$=3880 °C), обладает высокой твёрдостью, химической инертностью, фазовой стабильностью в широком интервале температур и низким давлением паров. Совокупность этих качеств делает карбид тантала незаменимым при использовании в авиационной и космической отраслях [1].

Классические методы получения наноразмерного карбида тантала (плазмохимический метод, лазерный пиролиз, химическое осаждение из газовой фазы) [2] технологически сложны и энергозатратны. Разработанный низкотемпературный синтез через транспарентные тантал-углеродсодержащие гели [3] также имеет ряд недостатков: многостадийность, работа с нестабильными коллоидными системами, плохая воспроизводимость результатов.

Нами предлагается новый подход к получению наноразмерного TaC через синтез растворимых предкерамических танталсодержащих полимеров. Метод заключается в низкотемпературном синтезе растворимых в углеводородных растворителях предкерамических полимеров, содержащих в своей матрице тантал с последующим пиролизом в инертной среде.

На первом этапе осуществляется синтез металлсодержащих предкерамических полимеров. Взаимодействие танталсодержащих соединений с углеводородной матрицей проводится в углеводородных растворителях в инертной атмосфере (сухой аргон или азот) в интервале температур 150-250 ºС. В качестве исходных металлоорганических соединений тантала могут быть использованы нестабильные соединения с Ta-C – связью или более стабильные амиды тантала. В качестве углеводородной матрицы могут использоваться непредельные углеводороды, полимерные углеводородные соединения линейно-циклического строения.

На втором этапе после отгонки растворителя осуществляется ступенчатый пиролиз танталсодержащих предкерамических полимеров до 1100 ºС в атмосфере сухого аргона. Танталсодержащие предкерамические полимеры после пиролиза в инертной атмосфере образуют карбид тантала TaC, а остатки углеводородной матрицы разрушаются и полностью удаляются из материала, в результате чего образуется тонкодисперсный порошок коричневого цвета.

Результаты анализов СЭМ и РФА полученных нами керамических образцов практически полностью подтверждают количественное образование карбида тантала.

Использование растворов предкерамических полимеров тантала, полученных разработанным методом, позволяет как наносить их на поверхности, так и осуществлять объёмную пропитку материалов, модифицируя матрицу композиционного материала наночастицами карбида тантала после пиролиза.

1. *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* Тугоплавкие соединения (справочник). // 2-е изд. М. «Металлургия». 1976. 560 с.
2. *Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т.* // Неорг. матер. РАН. 2011. Т. 56. № 5. С. 707-719.
3. *Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т.* // Неорг. матер. РАН. 2010. Т. 46. № 5. С. 563-569.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Cu-Cr ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г.
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: N.F.Shkodich@mail.ru

Развитие современных отраслей машиностроения требует разработки новых материалов, эксплуатационные характеристики которых должны значительно превосходить свойства существующих аналогов. В этой связи повышенный интерес вызывают нанодисперсные металлы и сплавы. Их особые физико-механические свойства обусловлены малым размером зерна, повышенной плотностью различного рода дефектов, а также неравновесной структурой границ зерен. С точки зрения практического применения особый интерес представляют псевдосплав Cu-Cr – материалы с ограниченной взаимной растворимостью. Благодаря уникальной комбинации свойств его используют как электроконтактный материал широкого назначения.

Технология получения псевдосплавов – это многостадийный дорогостоящий и энергоемкий процесс. Поэтому путем решения этой проблемы является высокоэнергетическая механическая активация (МА) для снижения температуры спекания в режиме СВС и создания нанодисперсных структур с уникальными свойствами, благодаря формированию при интенсивной пластической деформации неравновесного состояния межзеренных и межфазных границ, а также благодаря созданию пересыщенных твердых растворов элементов, которые в обычных условиях взаимно-нерастворимы.

В качестве объекта исследования была выбрана система Cu-Cr. Предварительную механическую активацию реакционных смесей проводили в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона (центростремительное ускорение шаров 90g). Продолжительность помола составляла от 1 до 180 минут.

Продолжительная механическая активация приводила к деформированию и многократному расплющиванию частиц меди, в результате соударений между шарами и стенкой барабана, в то время как частицы Cr дробились на более мелкие. Исходные компоненты перемешивались между собой, в результате чего происходило формирование механокомпозитов, состоящих из чередующихся слоев Cr и Cu.

По результатам рентгенофазового анализа наблюдалось снижение интенсивностей и уширение дифракционных пиков исходных реагентов Cu и Cr, обусловленные диспергированием частиц исходных реагентов и созданием в них большого количества неравновесных дефектов и внутренних напряжений. После 60 минут активирования практически полностью исчезает пик Cu, что свидетельствует о переходе ее в рентгеноаморфное состояние.

При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения было установлено, что уже после 60 минут механического активирования исходные реагенты в образовавшихся механокомпозитах оказываются измельченными до нанометровых размеров. Размер нанокристаллитов Cr при МА 60 минут составил 3-5 нм.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА И ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ СООТВЕТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ

Шмигель А.В., Арсентьев М.Ю., Тихонов П. А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Известно, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины, может приводить к значительному изменению свойств.

Растворы серебра являются эффективным лечебным средством при непосредственном соприкосновении с воспаленными тканями в медицинской практике [1]. Однако, несмотря на то что «серебряная вода», получавшаяся с древних времен хранением воды в серебряных сосудах, широко использовалась как дезинфицирующее средство, до сих пор подробно не исследовано состояние серебра в этих жидкостях, хотя говорят и об ионном состоянии, и о коллоидном (наноструктурном) состоянии серебра [2].

Цель настоящей работы состояла в получении наночастиц металлического серебра и гидроксида никеля методом анодного окисления соответствующих металлов и их исследование. Предлагаемый способ получения наночастиц серебра проводится в недорогой двухэлектродной ячейке, в которой анодом и катодом служат пластины из металлического серебра (5×30 мм). Расстояние между электродами – 5 мм. Электроды погружались в электрохимическую ячейку, заполненную 100 мл дистиллированной или би-дистиллированной водой. Ток через ячейку составлял 0,3-0,5 мА, 0,03 мА соответственно. Наилучшие результаты получены для дистиллированной воды при постоянном напряжении 10 В (20 В/см) и комнатной температуре.

Для получения наночастиц гидроксида никеля методом анодного окисления в качестве электродов использовали пластины металлического никеля (10×40 мм) на расстоянии 10 мм друг от друга. Проведены опыты по анодному окислению металлического никеля в режиме 10 В (20 В/см) в дистиллированной воде, ток 0,5-0,7 мА, время 30-60 мин. Синтез наночастиц серебра и гидроксида никеля проводился при постоянном перемешивании.

В результате исследования методом динамического рассеяния света определили, что размер металлических частиц серебра 1-35 нм. Средний размер кристаллитов гидроксида никеля, определенный методом Шеррера, по данным рентгенографии (CuK_α излучение) с учетом инструментального уширения.

Наночастицы серебра имеют широкое применение. Покрытия, модифицированные наночастицами серебра, могут быть использованы в качестве профилактических антимикробных средств защиты в местах, где возрастает опасность распространения инфекций: на транспорте, на предприятиях общественного питания, в сельскохозяйственных и животноводческих помещениях, в детских, спортивных, медицинских учреждениях. Наночастицы серебра можно применять для очистки воды и уничтожения болезнетворных микроорганизмов в фильтрах систем кондиционирования воздуха, в бассейнах, душах и других местах общего пользования. Исследования проводятся дальше, с целью получения меньшего разброса по размерам.

1. *Susan W. P. Wijnhoven, Willie J. G. M. Peijnenburg, Carla A. Herberts //* Nanotoxicology. Vol. 3. No 2. 2009. pp. 109-138.
2. *Кульский Л. А.* Серебряная вода. Киев: Наукова думка. 1968. 104 с.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: vas-kislov@yandex.ru

Сухой риформинг метана углекислотой или углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ – одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода, диметилового эфира (топливо в дизельных двигателях, которое резко снижает вредные выхлопы) и других технически ценных продуктов.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2\ ,\ \Delta H^{\circ}_{298\ K} = +\ 247\ кДж/моль,$$

Применение мембранных реакторов мембранными катализаторами (или каталитическими мембранами) позволяет значительно интенсифицировать протекание химических превращений. Это обеспечивается конструкцией мембранного катализатора, который позволяет осуществлять вынужденный транспорт реагентов и продуктов реакции через поровую структуру катализатора.

В мембранном катализаторе, активный компонент может быть размещен на пористой трубчатой подложке, как на внутренней поверхности пор, так и в виде слоя из массивного или нанесенного катализатора. Мембранные катализаторы на основе карбида вольфрама, представляющие собой композиционные материалы, показали достаточно высокую активность в реакции углекислотной конверсии метана. Вклад составляющих материалов мембранного катализатора в реакции УКМ прежде не изучался. Сведения о поведении этих материалов в реакции необходимы для понимания особенностей ее протекания в мембранном реакторе, так как они могут непосредственно участвовать в ней.

Изучение вклада отдельных структурных составляющих мембранного катализатора является целью данной работы.

Эксперименты осуществляли в мембранном реакторе-контакторе (МРК) и в реакторе с неподвижным слоем катализатора при T=900°C. Смесь CH_4 и CO_2 подавалась на внешнюю поверхность мембранного катализатора. Каталитическую активность определяли в МРК как для мембранного катализатора со слоем карбида вольфрама, так и для подложки α-Al_2O_3 без катализатора. В обычном каталитическом реакторе с неподвижным слоем катализатора определяли активность подложки и порошкообразного WC.

Было отмечено, что степень превращения как по CH_4 (38,3%об.), так и по CO_2 (63,5%об.) при больших временах контакта выше в МРК, хотя в обычном реакторе катализатора (порошкообразного WC) было в 5 раз больше по массе. На дробленой подложке (без активного компонента катализатора) конверсия CH_4 не превышала 1,5 %, а диоксида углерода достигала 9%. В МРК углекислотная конверсия метана наблюдается как на мембранном катализаторе, так и на подложке. Вклад подложки в изменении состава реакционной среды составляет практически половину от суммарного процесса, идущего на мембранном катализаторе

Основной вклад в УКМ в обычном реакторе определяется, именно, содержанием активного компонента катализатора (максимальная степень превращения по метану 28,3 %). Качественный состав продуктов не зависел от типа реактора, менялся лишь их выход. Отношение H_2/CO в обоих случаях было меньше 1.

Преимущество осуществления УКМ в мембранном реакторе-контакторе в сравнении с обычным реактором с неподвижным слоем катализатора заключается в возможности использовать меньшее количество катализатора. Сокращение расхода активного компонента обуславливается конструкцией мембранного катализатора и возможностью осуществить вынужденный транспорт реагентов в мембранном реакторе-контакторе. Это позволяет увеличить степень использования внутренней поверхности пор катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Костин А.Ю.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: akostin@icp.ac.ru

Проведены экспериментальные исследования двух процессов, основанных на неизотермической полимеризации стирола в смеси с CO_2 в условиях, соответствующих сверхкритическому состоянию этой смеси, и диспергировании продуктов реакции через капилляр малого диаметра. В первом случае получаемые пористые микрочастицы впрыскиваются в сосуд, заполненный раствором биологически активного вещества. Насыщенные таким образом микрочастицы затем могут быть использованы в качестве фармацевтического препарата пролонгированного действия. Во втором случае в исходный мономер вводится твердый микродисперсный наполнитель (например, феррит), а получаемые на выходе из реактора микрочастицы наносятся на подложку, образуя функциональное композиционное покрытие.

Исследования проведены на лабораторной установке, включающей реакционную систему R250-2-BASE (Waters Corporation, США), трубчатый реактор фронтальной полимеризации (разработан и изготовлен в ИПХФ РАН) и диспергирующее устройство с термостатируемым клапаном и набором сменных капилляров (50-200 мкм).

Отличительной особенностью проведенных исследований является то, что они одновременно в единой непрерывной технологической цепи объединяют в себе несколько современных и хорошо зарекомендовавших себя методов. А именно: проведение неизотермической (фронтальной) полимеризации в среде суб- и сверхкритического флюида [1, 2], синтез полимерных композиционных материалов методом полимеризационного наполнения [3], диспергирование продукта реакции в суб- и сверхкритическом состоянии путем быстрой декомпрессии через капилляр малого диаметра (RESS-процесс [4]).

1. *Бутаков А.А., Савченко В.И., Костин А.Ю. и др.* Способ непрерывного получения изделий из пенополистирола и установка для его осуществления. // Патент РФ № 2385334, 2010.
2. *Бутаков А.А., Костин А.Ю., Савченко В.И., Шатунова Е.Н.* Способ получения пористых микрочастиц особо чистого полистирола как носителей биологически активных форм пролонгированного действия. // Заявка на патент РФ. Приоритетная справка № 2011119954 от 19.05.2011.
3. *Н.М.Галашина.* // Высокомолекулярные соединения, 1994, т.36, №4, с.640-650.
4. *J.W. Tom, P.G. Debenedetti.* // J.Acrosol Sci. 22 (1991) 555.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА

Гаврилова Н.Н., Каткевич М.Д., Кислов В.Р., Крыжановский А.С., Скудин В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: andrey_kr2013@bk.ru

Углекислотная (сухая) конверсия метана представляет особый интерес ввиду возможности получения в этом процессе синтез-газа с отношением H_2/CO = 1/1, используемого как в синтезе Фишера-Тропша, так и для получения диметилового эфира, формальдегида и других органических соединений. Однако в промышленности данный процесс не реализован ввиду того, что существующие никелевые катализаторы оказались непригодными в процессе углекислотной конверсии. Среди новых каталитических систем можно выделить мембранные катализаторы на основе карбидов молибдена, устойчивых к спеканию, закоксовыванию и воздействию каталитических ядов. Особенностью мембранных катализаторов является возможность создания принудительного транспорта реагентов и продуктов реакции через поровую структуру катализатора. Сочетание этих катализаторов и мембранных реакторов различных конструкций позволяет существенно интенсифицировать химические превращения. Применение мембранного реактора-дистрибьютора (МКР-д), в котором реагенты подаются раздельно, кроме того позволяет подавлять побочные реакции, увеличивая селективность процесса.

Целью данной работы являлось количественное сравнение характеристик процесса углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе в МКР-д с результатами, наблюдаемыми в обычном реакторе со стационарным слоем катализатора.

Получение мембранного катализатора осуществлялось золь-гель методом. Каталитический слой формировали из частиц «молибденовых синей» на микрофильтрационной трубчатой мембране из корунда с последующим температурно-программируемым карбидированием смесью CH_4/H_2 (20/80 об.%). Катализатор испытывали в МКР-д и в обычном каталитическом реакторе с неподвижным слоем. В оба реактора загружали одинаковое количество катализатора. При этом в обычный реактор катализатор загружали в измельченном состоянии. После достижения определённой температуры в реакторе подавали исходные реагенты, мольное соотношение которых выбиралось в соответствие со стехиометрией процессов – CH_4:CO_2=1:1. Реакция проводилась при температуре 850 °C.

Сравнение экспериментальных данных показало, что мембранный катализатор обеспечивает намного более высокие степени превращения исходного сырья по сравнению со стационарным слоем (максимально 82% по CH_4 и 33% по CO_2 против 11% и 27%, соответственно, при одинаковых временах контакта). При этом на мембранном катализаторе при малых временах контакта удавалось получить соотношение H_2/CO, близкое к единице (1,12; 1,14), тогда как в реакторе со стационарным слоем это отношение было в интервале 0,57-0,61 во всем диапазоне времен контакта (0,4 – 2,0 с.).

Таким образом, было показано, что проведение процесса углекислотной конверсии метана на каталитической мембране в МКР-д позволяет увеличить конверсию исходных реагентов и, при малых временах контакта, подавить побочные реакции, что дает возможность получать синтез-газ с отношением H_2/CO = 1/1.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 12-03-90030-Бел_а.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ТАНДЕМНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ

Седов И.В.[1,2], Руссиян Л.Н.[1], Чуркина В.Я.[1], Злобинский Ю.И.[1], Федоров Д.П. [1,2]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: isedov@icp.ac.ru

Многолетний опыт разработки различных процессов химической технологии показывает, что наиболее интенсивным путем их совершенствования является изменение «химической» составляющей, в то время как доработка «инженерной» носит немаловажный, но в большей степени опосредованный характер. Совершенствование «химической» составляющей в первую очередь предусматривает поиск новых реакций, или новых катализаторов для реакций известных. Настоящая работа посвящена ещё одному – в последние годы все более и более обращающему на себя внимание – пути улучшения промышленных химических процессов – поиску возможностей проведения нескольких последовательных реакций в одном сосуде («one pot») в присутствии набора катализаторов (тандемных катализаторов), каждый из которых катализирует определенную стадию процесса. *Преимущества* таких процессов очевидны:

1. Возможность повышения эффективности.
2. Уменьшение количества производственного технологического оборудования, необходимого для осуществления процесса.
3. Повышение экологичности производства.

Целью настоящего исследования являлось изучение совместимости двух комплексных металлоорганических катализаторов на основе $Ti(Oi\text{-}C_4H_9)_4$ и $(C_5H_5)_4Zr$ в комбинации с одним и тем же сокатализатором – полиметилалюмоксаном (МАО). Первый из компонентов вышеописанной системы в комбинации с алюминийорганическими соединениями позволяет получать бутен-1 из этилена с селективностью более 90%. Металлоценовый компонент ($(C_5H_5)_4Zr$) в комбинации с МАО позволяет проводить полимеризацию и сополимеризацию этилена с высокой производительностью, при этом различная степень инкорпорирования сомономера в полимер позволяет получать под действием этой системы полиэтилены низкой, средней и высокой плотности с широкими возможностями регулирования молекулярной массы полимера при сохранении узкого ММР. Одновременное функционирование двух указанных каталитических систем в одном реакторе позволяет получать сополимеры этилена с бутеном-1 с различной степенью содержания последнего, что является регулятором разветвленности полиальфаолефина, и, следовательно, регулятором его деформационно-прочностных свойств.

Использование нанесенного цирконоценового катализатора при мольном отношении Ti/Zr = 1000 позволило добиться стационарной равновесной концентрации бутена-1 в системе, которая поддерживалась в процессе полимеризации в течение часа. Это говорит о возможности создания под действием предложенных гибридных каталитических систем сополимеров этилена с бутеном-1 с высокой степенью композиционной однородности. Этот вывод подтвержден путем анализа созданной кинетической модели процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (договор № 14.122.13.5228-МК)

СОПРЯЖЕННЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОДИНАМИКИ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА И НДС КОНСТРУКЦИИ РЕАКТОРА-ТЕПЛООБМЕННИКА РАДИАТОРНОГО ТИПА

Сиротинин Е.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: 12kb@sibmail.com

На сегодняшний день существует множество различных видов теплообменных устройств, которые отличаются по конструкции теплообменных поверхностей (плоские радиаторные, кожухотрубные, спиральные), по степени взаимодействия теплоносителей (регенеративные, рекуперативные, смесительные), по типам применяемых теплоносителей (паро-водяные, воздушные) и.т.д. Отличительной чертой рекуперативных теплообменников радиаторного типа является высокая плотность теплообменной поверхности на единицу объема конструкции, а также простота изготовления и обслуживания. При этом наиболее значимым недостатком такого типа устройств является низкая прочность и жесткость пластинчатых конструкций. Это затрудняет их применение в условиях значительных термических перепадов.

В данной работе рассматривается конструкция радиаторного типа, предложенная в качестве химического реактора теплообменника. Конструкция состоит из двух отсеков, разделенных тонкими пластинами. Первый отсек нагревающий. В нем движется газообразный теплоноситель – продукты сгорания попутного газа. Нагреваемый отсек устройства заполнен гранулированным насыпным катализатором. В него, под давлением в 5 атм., подается жидкость-реагент. В процессе работы жидкость-реагент вступает в химическую реакцию, требующую высокой температуры и протекающую с поглощением тепла.

Решение такого рода задач целесообразно вести в два этапа: сначала производить расчет гидродинамики рабочих сред и теплообмена в системе, а затем моделировать возникающее в конструкции НДС. Следовательно, поставленная задача носит сопряженный характер.

В расчете гидродинамики и процессов теплопереноса учитывались теплопотери на химическую реакцию. Влияние катализатора учитывалось при помощи введения в уравнения движения диссипативных членов, а также введения дополнительного уравнения энергии для твердой среды для учета её влияния на процесс теплопереноса. Система замыкалась уравнениями k-ε модели турбулентности.

Задача о расчете НДС конструкции носила нелинейный характер. Вследствие низкой жесткости пластинчатых конструкций гипотеза малости деформаций была неприменима при расчете НДС. Также уровень напряжений, полученных в конструкции, превысил предел текучести. Для корректного описания поведения материала в таких условиях применялась билинейная модель пластичности. Решение задачи в нелинейной постановке производилось итеративным методом Ньютона-Рафсона.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТОВ НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ И ШЛАМОВ ХИМИЧЕСКОЙ ВОДООЧИСТКИ С КИСЛЫМИ ВОДНО-СОЛЕВЫМИ СИСТЕМАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ МЕДЬ И ЖЕЛЕЗО

Соловьёв Г.В.[1], Сирина Т.П.[1], Красненко Т.И.[2], Викторов В.В.[1], Ротермель М.В.[2]
[1]*Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия*
[2]*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Развитие промышленности на Урале привело к накоплению на его территории техногенных отходов, в том числе кислых рудничных шахтных и подотвальных вод меднорудных месторождений. Для нейтрализации кислых техногенных вод используют известняк, соду и другие щелочные реагенты. В настоящей работе наряду с традиционно используемыми соединениями апробирована возможность нейтрализации кислых вод щелочными шламами химической водоочистки (ХВО) питательной воды теплоэлектростанций. Кроме того, проведен сравнительный анализ степени осаждения меди и железа в процессе нейтрализации кислых вод карбонатами натрия, кальция и шламом ХВО.

Проба шлама ХВО, отобранная из шламонакопителя ТЭЦ-3 г. Челябинска представлена пульпой с pH≈9,6. Химический усредненный состав шлама ХВО следующий (% на сухую массу): CaO – 42; MgO – 3; Fe – 3; SiO_2 – 11; C – 42; S – 0,2; Al – 0,5. Результаты качественного фазового анализа сухого шлама ХВО (РФА, микроскопия) свидетельствует о том, что материал представлен основной кристаллической фазой $CaCO_3$. Железо, сера, кремний и др. образуют рентгеноаморфные фазы, химически не связанные с основной карбонатной фазой. Рентгенограмма прокаленного при 1000°C шлама показала наличие двух фаз – CaO и $Ca_2Fe_2O_5$, причем содержание последнего не превышало 5 %. В процессе работы нами использован модельный раствор, соответствующий составу техногенных вод Левихинского ГОКа (медноколчеданное месторождение): pH = 2,8; содержание Cu и Fe в сернокислой среде: 0,165; 0,730 г/л соответственно.

Для приготовления модельного раствора использованы перекристаллизованые сульфаты меди и железа. После растворения солей при 25 °C к раствору добавляли 0,1N раствор H_2SO_4 для корректировки pH до 2,8 и при активном перемешивании порционно вводили Na_2CO_3, $CaCO_3$, шлам ХВО, определяя показатель pH. Установлено, что при добавке $CaCO_3$ и шлама ХВО свыше 10-12 г/л показатель pH оставался неизменным и равным 5,2 – 5,4. При добавке Na_2CO_3 до pH=7,0 расход соды составил 7,5 г/л. Для определения степени осаждения металлических компонентов из модельного раствора эксперименты провели при одинаковом показателе pH, равном 5,2, добавляя Na_2CO_3, $CaCO_3$ и шлам ХВО, выдерживая пульпу при перемешивании в течении 30 мин., после чего фильтровали. Концентрацию меди и железа определяли фотокалориметрическими методами. Железо отделяли от меди в исследуемом растворе путём осаждения и последующей фильтрации. Выявлено, что для достижения pH=5,2 расход Na_2CO_3 составил 2,9 г/л, $CaCO_3$-7,7 г/л, а шлама ХВО-5,7 г/л. При этом осаждение меди для всех используемых реагентов составило 85-88%, а железа – до 92-95%.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Фокин И.Г.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: ilia@icp.ac.ru

Рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) – важнейшая задача нефтяной промышленности России. Одним из путей переработки ПНГ является его гомогенное окисление в оксигенаты (преимущественно в метанол и формальдегид). Попутный газ – смесь алканов, поэтому важными является данные об окислении индивидуальных углеводородов, а также их смесей. В настоящем докладе представлены результаты экспериментального исследования газофазного окисления пропана – ключевого компонента ПНГ.

Эксперименты проводились на проточной установке высокого давления, предназначенной для окисления углеводородных газов при давлениях до 100 атм и температурах до 600 ^{0}C. Окислению подвергали пропан, разбавленный азотом. В качестве окислителя использовали воздух. Исследовали зависимость конверсии реагентов и состав продуктов окисления от параметров процесса (давления, температуры, начальной концентрации окислителя). В результате проведённых экспериментов получена зависимость распределения продуктов от технологических параметров. Определены области оптимальных условий для получения наиболее важных продуктов (метанол, формальдегид, CO).

ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОГО МЕХАНИЗМА ПОРАЖЕНИЯ ОКОЛОСКВАЖИННЫХ ЗОН

Шелепанов С.С.[1], Михайлов Н.Н.[2]
[1]*Московский физико-технический институт (государственный университет), Жуковский, Россия*
[2]*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, Москва, Россия*
E-mail: shelepanov@gmail.com, folko200@mail.ru

В связи с открытием большого количества газоконденсатных месторождений по всему миру, значение газоконденсатных залежей с каждым годом становится все важнее. Однако разработка газоконденсатных месторождений влечет за собой новые трудности, связанные с неприменимостью классических подходов к анализу продуктивности скважин. Особый интерес представляют различные химико-технологические воздействия на скважину и околоскважинную зону, такие как воздействие ультразвуком, электромагнитными волнами, внесение в околоскважинную зону химически-активных веществ (например, пенообразователей), которые существенно влияют на физико-химические свойства пласта и флюидов. Поэтому, существует острая необходимость в моделировании эффектов, определяющих производительность газоконденсатных скважин.

Одним из основных факторов, влияющих на проницаемость околоскважинной зоны, является насыщение порового пространства неподвижными флюидами. В природном состоянии количественные характеристики неподвижных фаз контролируются физико-химическими процессами, протекающими в геологическом времени (сотни тысяч лет). Эти значения стабилизировались до значений остаточных (реликтовых) неподвижных насыщенностей и связаны только с геологическими особенностями строения коллекторов. При сооружении скважин и в процессе проведения в скважинах геолого-технологических мероприятий, происходят процессы взаимного вытеснения газа фильтратами технологических жидкостей, а при освоении и эксплуатации наоборот – фильтратов технологических жидкостей газом. Такая специфика приводит к образованию капиллярно-защемленных (неподвижных) фаз, которые отсутствовали в природном состоянии пласта. Обобщение экспериментальных исследований позволяет определять режимы фильтрации и образования защемленных фаз [1, 2]. Первый (капиллярный режим) характеризуется постоянным значением остаточной насыщенности при малых значениях капиллярного числа. При достижении капиллярным числом критического значения N_{c1}, гидродинамический напор на крупные глобулы становится больше капиллярных сил, и они начинают дробиться, при этом часть мелких глобул становится подвижной и остаточная (неподвижная) нефтенасыщенность уменьшается (капиллярно-напорный режим). При достижении второго критического значения N_{c2} вся капиллярно защемленная фаза вымывается из пористой среды (автомодельный режим).

Учет одновременного присутствия нескольких факторов, влияющих на фильтрационные свойства, показал существенный неаддитивный вклад рассматриваемого фактора на продуктивность скважины. Этим была доказана необходимость детального моделирования процессов, связанных с капиллярно защемленной фазой.

1. *Михайлов Н.Н.* Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов. – М.: Недра, 1992. - 270с.
2. *Джемесюк А.В., Михайлов Н.Н.* // Изв. РАН. МЖГ. 2000. №3 С.98-104.

НОВЫЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ. АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ФТОРПОЛИМЕР – ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ СОЛИ-ИОНОГЕНА ВЫШЕ ПРЕДЕЛА ЕЁ РАСТВОРИМОСТИ

Дружинин К.В.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: druzginin@mail.ru

Твердые полимерные электролиты на базе солей лития являются весьма перспективными материалами для сепараторов литиевых и литий-ионных перезаряжаемых источников тока. Для этих материалов известно существование оптимума концентрации соли-ионогена в полимере [1]. Свойства многих полимерно-солевых композиций резко ухудшаются при фазоразделении, то есть выпадении соли-ионогена из полимерного раствора в виде второй фазы [2]. В то же время известно, что в ряде случаев композиционные материалы проявляют более высокие транспортные характеристики, чем их исходные компоненты в чистом виде [3], это явление называется «композиционный эффект». Это вызывает интерес к возможности использования «композиционного эффекта» в двухфазных объектах «твердополимерный электролит – литиевая соль-наполнитель». Такие системы пока еще мало изучены в мировой научной литературе, и способы целенаправленного задания свойств данных объектов пока неизвестны.

В качестве исходных фаз модельного объекта для исследования свойств композиционных полимерных электролитов были выбраны фторированный полимер марки Ф-62 на основе поливинилиденфторида и перхлорат лития. Композиты были изготовлены в виде тонких пленок (15 – 100 мкм) методом полива из совместного раствора исходных компонентов. Содержание литиевой соли варьировалось от 0,01 до 5,37 моль на килограмм полимера. Исследование проводили методами оптической микроскопии, импедансспектроскопии с блокирующими никелевыми электродами и измерения сопротивления на постоянном токе с литиевыми электродами.

По данным микроскопии фазоразделение в указанной системе наступает при концентрации соли более 0,01 моль/кг, то есть практически весь диапазон составов представляет собой двухфазные объекты. Удельная электропроводность твердополимерного электролита составляет порядка 10^{-6} при 100 °С, эта же характеристика композиционных электролитов в достаточно широком диапазоне (до 0,4 моль/кг) остается неизменной, при дальнейшем увеличении содержания литиевой соли электропроводность заметно снижается. При этом следует отметить хорошую корреляцию данных, полученных различными методами, что свидетельствует о значительном преобладании катионной составляющей ионного переноса в изученных объектах. Значения удельной электропроводности композиционных пленок выше чем для чистой соли, но ниже электропроводности известных твердополимерных электролитов перхлората лития с полиэтиленоксидом.

1. *Meyer W.H.* //Adv. Mater. 1998, v.10, №6, pp. 439-448.
2. *Marzantowicz M., Krok F., Dygas J.R., Florjańczyk Z., Zygadło-Monikowska E.* // Solid State Ionics 2008, v.179, pp.1670-1678.
3. *Liang C.C.* //J. Electrochem. Soc. 1973, v.120, pp. 1289-1292.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Горская Н.И., Михайлова А.М.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А.Гагарина, Саратов, Россия
E-mail: GorskayaNatalia@mail.ru, GorskayaNatalia@rambler.ru

Органические полупроводники подразделяются на три основных класса: комплексы с переносом зарядов, молекулярные кристаллы, поли-π-сопряженные (полимерные) цепочечные структуры. Свойства соединений с сопряжёнными связями обусловлены в большей степени делокализацией *p*-электронов по сопряжённой молекуле, обладая при этом электропроводностью полупроводникового характера, повышенным диамагнетизмом и электрохимической активностью.

Комплексы с переносом зарядов (КПЗ), обладающие полупроводниковыми свойствами включают комбинацию электронодонорных и электроноакцепторных молекул.

Основная цель проводимых исследований заключается в изучении процессов, протекающих на границе непосредственного контакта катод-органический полупроводник.

Специфичность органических полупроводников на основе гетероциклических соединений, представляющих собой комплексы с переносом заряда (КПЗ) и ион-радикальные соли (ИРС) с проводимостью порядка 10^{-2}-10^{-6} См/см, заключается в том, что при контакте некоторых из них со щелочными и щелочно-земельными металлами вместо короткого замыкания по электронным носителям заряда возникает э.д.с., и система может функционировать как источник энергии.

Проведено исследование систем, сформированных путём непосредственного контакта щелочного металла и органических соединений с использованием методов ИК и УФ спектроскопии, вольтамперометрии.

Представлена работа направлена на исследование поведения производных гетероциклических серосодержащих соединений фульваленового и пирилиевого рядов на границе со щелочным металлом в системе непосредственного прямого контакта и определения возможности их использования в качестве активных электродных материалов в твердофазных литиевых ХИТ.

Учитывая тот факт, что исследуемые системы способны к длительному разряду, а некоторые и заряду, можно сделать предположение, что во время контакта образуется пленка, природа организации которой носит электрохимический характер, поскольку в соприкосновение приводятся материалы, занимающие в ряду напряжений противоположные положения: E_{Li}=-2,6 В, $E_{соли}$≈0,6 В. Полупроводниковый характер органических соединений предполагает наличие электронных дефектов, которые концентрируются на поверхности полупроводника.

1. *Горская Н.И., Михайлова А.М.* Вестник Дагестанского Государственного университета, 2012, выпуск 1, стр. 207-210
2. *Блайт Э.Р., Блур Д.* «Электрические свойства полимеров». Москва, «Физмалит», 2008.
3. *John E. Anthony.* Angewandte Chemie, International Edition, 2008, v. 47, № 3, p. 452–483
4. *Дулов А. А., Слинкин А. А.* Органические полупроводники. Полимеры с сопряженными связями. – М.: Наука, 1970. – 128 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РОСТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОДОРОДОСЕПАРИРУЮЩИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

Колчина А.С., Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Еременко В.Г., Касумов Ю.А.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: a.kolchina@mail.ru

Трудно переоценить значение водорода в XXI веке. Для получения его в особо высокочистом виде наиболее подходящим способом является использование композиционных мембран на основе палладия. Как следует из анализа литературы и собственных исследований[1,2] для получения высокоэффективных водородопроницаемых мембран на основе сплавов палладия целесообразной оказывается технология производства композиционных мембран, включающая раздельное изготовление тонкого функционального слоя и пористой подложки. Нами[2] было показано, что при такой технологии изготовления оказывается возможным сочетать высокую производительность мембран с высокой механической прочностью, а так же на этапе изготовления тонкого функционального слоя за счет изменения параметров изготовления и варьирования начальных стадий роста формировать различную микроструктуру тонких пленок сплава палладия, что приводит к изменению характеристик проницаемости водорода через нее.

Было проведено исследование поэтапного роста тонких пленок от 3 до 200 Å, осажденных с различной скоростью, так как в результате предыдущих исследований был сделан вывод о зарождении дефектов микроструктуры именно на самых начальных этапах роста пленок[2]. Варьирование условий осаждения, в частности температуры подложки, скорости осаждения за счет изменения потенциала смещения, а так же промежуточных слоев различных материалов между подложкой и осаждаемым слоем, дало возможность определить различия в образующейся структуре тонкой пленки на основе сплава палладия, что в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что формирующаяся на начальной стадии роста микроструктура пленки, по всей видимости, оказывает влияние на водородопроницаемость газоразделительных композитных мембран на основе пленок, осажденных в определенных условиях. Для более точного определения различий в полученной микроструктуре и исследовании ее развития вследствие термического воздействия тонких пленок на основе сплава палладия толщиной 25-200Å, была проведена их термическая обработка.

Разнообразие микроструктурных форм и их эволюция как во время роста пленок, так и при последующих высокотемпературных обработках во время испытаний на водородопроницаемость существенно определяют эксплуатационные параметры композиционных мембран.

1. *A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran //* J.of Membrane Science, 2008. №307. с.96-104.
2. *А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, А.С. Колчина, Ю.К. Байчток //* Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2011. №9 (101). с.25-31.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ НА ОСНОВЕ КУПРАТА ПРАЗЕОДИМА

Колчина Л.М.[1], Мазо Г.Н.[1], Лысков Н.В.[2], Галин М.З.[2], Леонова Л.С.[2]
[1]*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: Ludmila.Kolchina@yandex.ru

Целью настоящей работы явилось исследование зависимости электропроводящих свойств купратов празеодима-стронция $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ (x = 0.4, 1), относящихся к различным структурным типам, от температуры и парциального давления кислорода. В ряде работ было показано [1, 2], что купрат празеодима благодаря высокой электронной проводимости ($\sigma_{900^\circ C}$ ~ 100 См/см) и термомеханической совместимости с твердоэлектролитными материалами является перспективным катодным материалом для твердооксидных топливных элементов. Однако Pr_2CuO_4 демонстрирует практически чисто электронную проводимость. Допирование оксидом стронция может способствовать повышению кислород-ионной составляющей проводимости.

Синтез образцов $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ осуществляли твердофазным методом. Было показано, что при 1000 °C кристаллизуются фазы $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ($0.3 \le x \le 0.4$) со структурой T* и фазы $Pr_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ($1 \le x \le 1.3$) со структурой T; структурой T' обладает только состав Pr_2CuO_4. Содержание кислорода в образцах определяли методом йодометрического титрования. Измерение электропроводности проводили четырехконтактным методом с помощью потенциостата Р-30 (ООО «Элинс», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в интервале от -100 мВ до 100 мВ со скоростью 20 мВ/с в интервале температур 100-900^oC при парциальных давлениях кислорода 10^{-4}-0.21 атм.

В низкотемпературной области (до 400^oC) на воздухе все составы демонстрируют термоактивационное поведение. Величина энергии активации термоактивационного участка изменяется от 0.04 до 0.30 эВ в зависимости от состава. При повышении температуры (T > 600 ^oC для $PrSrCuO_4$ и T > 800 ^oC для $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$) происходит изменение полупроводникового характера проводимости на металлический.

Увеличение электропроводности в низкотемпературной области обусловлено повышением подвижности электронно-дырочных носителей заряда. В области повышенных температур снижение электропроводности может быть связано со снижением подвижности носителей заряда из-за теплового рассеяния их энергии на колебаниях решетки.

Было также показано, что электропроводность допированных стронцием соединений имеет четко выраженную зависимость от парциального давления кислорода, тогда как электропроводность Pr_2CuO_4 остается постоянной вне зависимости от активности кислорода в атмосфере. Для каждого соединения на основании полученных данных предложена модель, описывающая поведение электропроводности в зависимости от p_{O_2} и температуры.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.12.1358), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 11-08-01159а) и Программы развития МГУ до 2020 года.

1. *Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N. et al.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 698-704.
2. *Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 18357-18364.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КУПРАТОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА

Ложкин Б.А.[1], Галин М.З.[2], Мазо Г.Н.[1], Лысков Н.В.[2], Иванов-Шиц А.К.[3]
[1]*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[3]*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия*
E-mail: mazo@inorg.chem.msu.ru

В последнее время началось активное использование методов компьютерного моделирования транспортных свойств материалов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью [1, 2]. Интерес к изучению таких материалов обусловлен как фундаментальной задачей определения механизма ионного транспорта в твердом теле, так и перспективами их практического использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, кислород-сепарирующих мембран и т.д. Метод молекулярной динамики (МД) является одним из мощных инструментов, позволяющих изучить изменение структуры твердого тела и получить детальную информацию о механизме диффузии на атомарном уровне, что дает возможность наметить пути дальнейшего улучшения рабочих характеристик функциональных материалов без проведения дорогостоящих и длительных экспериментов.

Изучение механизма диффузии ионов кислорода в сложнооксидных фазах на основе купратов редкоземельных элементов было проведено методом молекулярной динамики в рамках модели жестких сфер с использованием программного комплекса DL_POLY 2.20. Потенциальную энергию взаимодействия между ионами в системах задавали в виде суммы кулоновского (электростатического) и короткодействующего парного потенциала Букингема.

Компьютерное моделирование транспортных свойств купратных фаз, относящихся к первому ($PrSrCuO_{3.97}$ и $La_{1.6}Pr_{0.4}CuO_4$) и второму ($Ln_{1.9}Sr_{1.1}Cu_2O_{6.11}$, Ln=La, Pr) членам гомологического ряда фаз Раддлесдена-Поппера - $(ABO_3)_n{\cdot}AO$ (n=1,2), было проведено в температурном интервале 300-2100 К. Анализ структурных характеристик (межатомных расстояний) исследуемых систем показал, что расчетные и экспериментальные значения хорошо коррелируют. Из температурной зависимости параметров элементарной ячейки были определены коэффициенты термического расширения (КТР) соединений: $PrSrCuO_{3.97}$ – $9.9{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}; $La_{1.6}Pr_{0.4}CuO_4$ – $9.1{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}; $La_{1.9}Sr_{1.1}Cu_2O_{6.11}$ – $13.4{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}; $Pr_{1.9}Sr_{1.1}Cu_2O_{6.11}$ – $12.2{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}. Параметры элементарных ячеек исследуемых соединений и рассчитанные коэффициенты термического расширения (в области температур 800 – 1500 К) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Компьютерный эксперимент позволил визуализировать процесс диффузии кислорода в кристаллической решетке и установить микроскопический механизм кислород-ионного переноса. Было показано, что величины энергии активации кислород-ионного транспорта сопоставимы с данными для традиционных катодных материалов твердооксидных топливных элементов [1]. Также установлено, что среди исследованных соединений наибольшей подвижностью кислорода обладает $PrSrCuO_{3.97}$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 11-08-01159а и № 11-03-00875а) и Программы развития МГУ до 2020 года.

1. *Chroneos A., Yildiz B., Tarancón A., Parfitt A., Kilner J.A.* // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4. P. 2774-2789.
2. *Галин М.З., Мазо Г.Н., Иванов-Шиц А.К.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 276-285.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТАХ ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА Р3НТ И ПРОИЗВОДНОЙ ФУЛЛЕРЕНА $PC_{70}BM$ МЕТОДОМ СТАЦИОНАРНОГО ЭПР

Лукина Е.А., Попов А.Г., Уваров М.Н., Кулик Л.В.
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: katyaluk@yandex.ru

Композит проводящего полимера Р3НТ (поли-3-гексилтиофен) и производной фуллерена $PC_{70}BM$ используется для изготовления активного слоя органических фотоэлементов, которые являются перспективным направлением развития солнечной энергетики. Тандемный фотоэлемент с эффективностью более 6% был создан с использованием композита Р3НТ/$PC_{70}BM$ в качестве активного слоя [1]. Для лучшего понимания процесса работы фотоэлемента и поиска возможных путей увеличения его эффективности необходимо изучить механизм разделения и рекомбинации зарядов.

Для эксперимента был подготовлен композит Р3НТ/$PC_{70}BM$ (массовое соотношение 1:1). Вещества были растворены в толуоле, перемешаны, затем раствор перелит в кварцевую ампулу, и растворитель откачан. Образец отожжен при давлении 10^{-2}торр при температуре 150°C в течение ~10 мин.

При различных температурах была измерена зависимость концентрации светоиндуцированных носителей заряда N от интенсивности света I, которым освещался образец. Концентрация спинов определена из сравнения интенсивности спектров стационарного светоиндуцированного ЭПР исследуемого образца с интенсивностью спектров ЭПР эталона $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Полученная зависимость $N \propto I^{0,25}$ соответствует четырехмолекулярной рекомбинации, ранее обсуждавшейся в работах [2, 3]. Из температурной зависимости константы скорости четырехмолекулярной рекомбинации определена её энергия активации E~0,2эВ. Полученное значение больше, чем энергия E~0,09эВ, определенная в работе [3] для композита Р3НТ/$PC_{60}BM$ при криогенных температурах.

По спаду сигнала ЭПР после выключения света была измерена кинетика рекомбинации зарядов при различных температурах. Полученные кривые аппроксимируются кинетическим уравнением четырехмолекулярной рекомбинации и не могут быть описаны уравнением бимолекулярной рекомбинации.

Предполагаемый механизм реакции описан в работе [3]: два полярона на полимерной цепи образуют связанное состояние, так называемый биполярон, который затем рекомбинирует с двумя анион-радикалами фуллерена одновременно, т.к. имеет суммарный заряд +2, и, следовательно, кулоновское притяжение с неспаренными электронами на радикалах фуллерена сильнее. Это позволяет преодолеть энергетический барьер при сближении свободных зарядов, и приводит к преобладанию четырехмолекулярной рекомбинации над бимолекулярной [3]. Как показано в данной работе, предложенный механизм описывает рекомбинацию зарядов в композите Р3НТ/$PC_{70}BM$ при температурах, близких к комнатной.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31190-мол_а

1. *J.Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger* // Science, 2007, Vol. 317, p. 222-225
2. *K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Kuroda* // Appl. Phys. Lett., 2004, Vol. 84, No 8, p. 1317-1319
3. *H. Tanaka, Y. Yokoi, N. Hasegawa, S. Kuroda, T. Iijima, T. Sato, T. Yamamoto* // J. Appl. Phys., 2010, vol. 107, p. 083708

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ 15-КРАУН-5 / Li_3N НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЕВОГО АНОДА

Тулибаева Г.З.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: tulibaeva@gmail.com

Экспериментально показано, что введение 15-краун-5 в состав электролита или нанесение его на поверхность литиевого электрода уменьшает сопротивление переноса заряда на межфазной границе электролит/электрод. Кроме того, краун-эфир защищает высоко реакционную поверхность металлического лития от побочных реакций. Второй защитной добавкой служил нитрид лития, которым модифицировали поверхность Li-анода.

Для понимания механизма влияния тонкого слоя Li_3N и краун-эфира на поверхности литиевого электрода было проведено квантово-химическое моделирование системы Li_3N(15-краун-5). Расчет проводился методом функционала плотности. Был использован неэмпирический функционал плотности PBE [1] и расширенный базис H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li, N [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проведены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [2] с использованием вычислительных возможностей межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Поверхность нитрида лития моделировалась гексагональным кластером состава Li_nN_m (рис.1 а). Рассчитанные параметры элементарной ячейки Li_3N (a = 3,58 A, c = 3,84 A) хорошо согласуются с экспериментальными данными (a = 3,65 A, c = 3,87 A) [3]. При координации молекулы 15-краун-5 образуется 5 связей Li-O (рис.2 б). Средняя длина связи Li-O = 1,98 A. Энергия связи в нейтральном комплексе 55,3 ккал/моль, что говорит о достаточно прочном присоединении краун-эфира к нитриду. Искажения структуры поверхностного слоя Li_3N малы: расстояния Li-N для атомов Li, координирующих молекулу краун-эфира уменьшаются в среднем на 0,01 A.

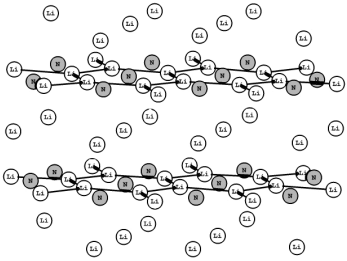


Рис.1 а. Структура нитрида лития

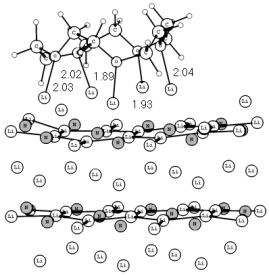


Рис.1 б. Структура Li_3N(15-краун-5)

Из полученных данных следует, что энергия связи для комплекса Li_3N(15-краун-5) достаточно велика, а хемосорбция молекулы краун-эфира на нитриде лития не вызывает разрушения его структуры. Таким образом, модификация поверхности лития нитридом лития не только увеличивает токи обмена на межфазной границе, но и позволяет защитить литиевый электрод от деградации в процессе заряда-разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-03-31453.

1. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865-3868.
2. D.N. Laikov, Chem. Phys. Lett., 1997, 281 (1-3), 151-156.
3. H. Schulz and K. Schwarz, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr., 1978, 34, 999–1005/

ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНСУЛЬФОКИСЛОТ

Шмыглева Л.В., Астафьев Е.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: shmygleval@mail.ru

Среди подобных протонных проводников можно выделить целый класс соединений, содержащих SO_3^- группу, среди которых можно выделить каликсарены. Их отличительной особенностью является наличие слоистой структуры, в которой жесткие фрагменты органического остова чередуются со слоями, образованными протонгенерирующими группами, окруженными значительным количеством кристаллизационной воды [1]. Следовательно, такие соединения должны обладать хорошей протонной проводимостью. Поэтому целью данной работы было изучение зависимости протонной проводимости некоторых производных каликсаренсульфокислот от влажности, а также возможности их использования в электрохимических устройствах.

В качестве исследуемых соединений были каликсарен-*пара*-сульфокислоты с фенольной группой и количеством блоков 4, 6 и 8 (Каликс(4,6,8)ОН); а также каликс[4]арен-*пара*-сульфокислота с этоксикарбонилметокси заместителем (Каликс(4)этокси).

Такие соединения стабильны до 110-120 °С. Полное удаление воды происходит при нагревании до 150°С. Дальнейший нагрев приводит к плавлению соединений с разложением аниона.

Протонная проводимость исследуемых соединений достигает 0,1 См/см при влажности 85% (рис. 1), ничем не уступая, а иногда превосходя коммерческую мембрану Нафион®. Каликсаренсульфокислоты не претерпевают фазовых переходов в области отрицательных температур, как при низких, так и при высоких значениях влажности в интервале температуры от +70 до -80 °С. В то время как Нафион®117 в зависимости от содержания воды испытывает фазовый переход в интервале от -56 до -13 °С [2].

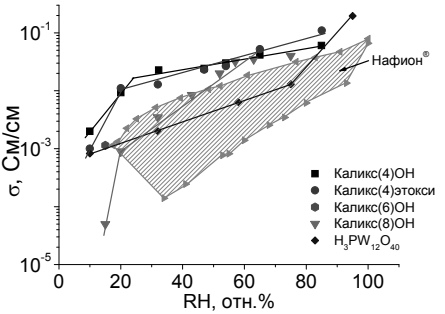


Рис. 1. *Зависимость протонной проводимости от влажности при T=25°C*

Следовательно, каликсарен-*пара*-сульфокислоты являются весьма перспективными с точки зрения их использования в электрохимических устройствах. В ходе предварительного эксперимента как по чувствительности (180 мВ/дек), так и по скорости отклика (единицы секунд при высоких концентрациях и десятки секунд при низких) макет сенсора с каликсареном в качестве протон проводящей мембраны показал работоспособность при естественных температурах (22°С) и пониженной влажности окружающей среды (22%). В топливном элементе испытание проводили на стандартном катализаторе Е-ТЕК. Мощность такого топливного элемента на основе каликсарена составила 38 мВт/см^2.

1. *Стойков И.И., Антипин И.С., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 1190.
2. *Cappadonia M., Erning J. W., Stimming U.* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1994. V. 376. P. 189-193.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Юдина А.В., Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: gvinok@yandex.ru

Органические электролиты литиевых, в том числе литий-ионных источников тока — это растворы солей лития в смешанных органических растворителях. В состав такой смеси входят: растворитель с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (обычно этиленкарбонат); разбавитель, компонент обладающий низкой вязкостью (этилметилкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат); соли с комплексными анионами ($LiPF_6$, $LiBF_4$ и $LiClO_4$). Главное преимущество жидких электролитов в том, что они обладают высокой проводимостью в широком интервале температур.

Совершенствование характеристик литий-ионных аккумуляторов напрямую связано с подбором оптимального состава органических электролитов. Обычно выбор концентрации литиевой соли делают на основании эмпирической зависимости проводимости электролита от его концентрации.

Для оптимизации составов жидких органических электролитов для литиевых источников тока предложена двухпараметрическая полуэмперическая формула (1) для описания зависимости проводимости от концентрации соли лития в окрестности максимума:

$$\sigma = C/\left(A + B \times C^{3/2}\right) \qquad (1)$$

Ее параметры (A,B) легко находятся из графика зависимости в приведенных координатах $C/\sigma_{уд}$ от $C^{3/2}$ (рис. 1а) для небольшого числа измерений σ(C), при двух-трех значениях концентраций.

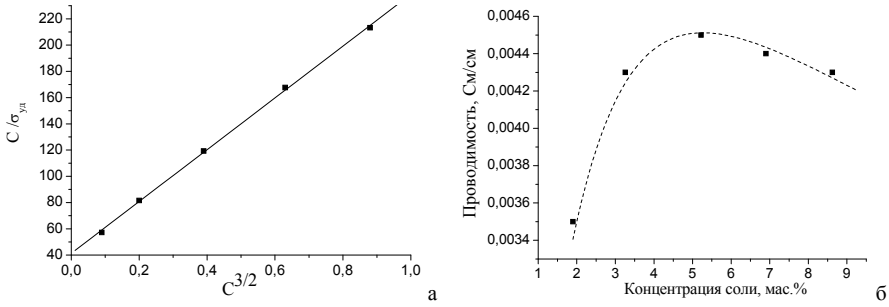


Рис. 1. Зависимость проводимости $LiBF_4$ в пропиленкарбонате в приведенных координатах.

Предложенная компактная формула имеет хорошую точность, как следует из анализа данных для растворов $LiBF_4$ в пропиленкарбонате, $LiClO_4$ в этиленкарбонате, $LiPF_6$ в этиленкарбонате/ диметилкарбонате (1:1), $LiPF_6$ в этиленкарбонате/ этилметилкарбонате (1:1), $LiPF_6$ в этиленкарбонате/ метилацетате (1:1). Для всех систем наблюдается хорошее согласование теории и эксперимента (рис. 1б). Таким образом, применение предложенной компактной формулы позволяет быстро оценивать положение максимума проводимости и дает возможность сэкономить большое количество времени и реактивов по сравнению с чисто эмпирическим подходом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31453.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

B

Bakaeva Z., 135
Billon L., 135

D

Dago de Leeuw, 124

G

Gross Z., 112

H

Hernandez J., 111

R

Rosenthal M., 111

S

Stepanek P., 135

Z

Zhang H, 111
Zhu X, 111

А

Абдрахманов А.М., 35
Авдеев К.А., 30
Авдеева Л.В., 171
Аверичев О.А., 76
Агина Е.В., 124, 130
Азатян В.В., 6
Акимов А.В., 87
Аксенов В.С., 30
Аксенова Т.И., 220
Аладышев А.М., 157, 208
Александров А.В., 44, 239
Александрова Н.А., 108
Алексеева Е.П., 109
Алферов К.А., 131
Алябышева И.В., 190
Андрианов С.А., 77
Анимица И.Е., 190, 229
Анисимов Ю.А., 132
Анисимов Ю.Н., 132
Анисимова Е.И., 45
Анохин Д.В., 111, 150
Антина Е.В., 56, 67, 72, 218
Антропова И.Г., 182
Арбузов А.А., 133
Арисова В.Н., 144, 167
Арсентьев М.Ю., 189, 237
Арутюнянц А.А., 49
Астафьев Е.А., 256
Атабекян Л.С., 113
Атучин В.В., 196, 234

Б

Бабенко С.Д., 133
Бабкина О.Н., 50, 69
Бадамшина Э.Р., 163
Баженова Т.А., 89
Бажин П.М., 36, 76, 212
Базаров Б.Г., 81, 234
Базарова Ж.Г., 81, 196, 234
БазаровБ.Г., 196
Баикин Р.М., 78
Бакиров А.В., 130
Балакина А.А., 172
Балаян Г.В., 6
Баринов А.В., 183
Баринов В.Ю., 7
Баркалов О.И., 105
Басевич В.Я., 22
Баскаков А.А., 134
Баталов Н.Н., 202, 221
Безруков Д.С., 59, 86, 88, 98, 99
Безручко Г.С., 8
Безуглый С.О., 94
Белецкая А.В., 46
Белик А.Ю., 183
Беликов Н.Е., 173, 201
Белов Г.П., 131
Белова И.А., 211
Белова К.Г., 190
Белушенко А.О., 110
Белых А.Г., 138
Бережко П.Г., 84
Берендяев В.И., 195
Берестнева Ю.В., 82
Берлинская Е. Г., 162
Берлякова А.А., 191
Бермешев М.В., 45
Бирюкова А.А., 205
Битиманова С., 104
Благих Е.В., 83
Блохина М.Х., 225, 235
Блохина С.В., 185
Бовсуновская П.В., 100
Богатов В.А., 155
Болкунов А.В., 184
Бондалетов В.Г., 136
Борисевич С.С., 47
Борисов А.А., 30
Борисов А.Н., 156
Борисов Г.В., 136
Борисов О.В., 135
Борисов Р.С., 60
Борисова О.В., 135
Боровинская И.П., 16
Боровской А.М., 9
Борщев О.В., 130
Бравая Н.М., 50, 51, 69
Бричкин С.Б., 201
Бруевич В.В., 124
Бубнов В.П., 186
Бубнова М.Л., 149
Будыка М.Ф., 116
Бусурин С.М., 16, 79
Бучаченко А.А., 86, 88
Бычкова А.В., 121, 192, 195

В

Ваганова И.К., 193
Вадченко С.Г., 20, 39, 236
Ваниев М.А., 158
Ванькин Г.И., 184
Варакина В.А., 18, 137
Варфоломеев М.С., 210, 213, 235
Варфоломеев С.Д., 173, 201
Васенева И.Н., 138
Васильев С.Г., 149, 194
Васильева С.Ю., 139
Василюк Г.Т., 96
Ведерников А.И., 108, 110, 113, 122
Викторов В.В., 244
Вишневецкий Д.В., 140
Волков В.И., 149, 194
Волков В.Т., 251
Выстороп И.В., 176
Вьюгин А.И., 218
Вяткин А.Ф., 251

Г

Гаврилова Н.Н., 44, 114, 239, 241
Гаджиев О.Б., 48
Гадзацева В.Т., 49
Галахова А.О., 195
Галин М.З., 252, 253
Галиуллин А.Н., 50
Гатин А.К., 230
Гвоздев Р.И., 171
Гильман А.Б., 156
Глазов С.В., 17
Годнев Е.М., 25
Голосов Е.В., 39
Голубева Н.Д., 203
Голубина Е.В., 59
Голубков Г.В., 62

Горбацевич О.Б., 191
Горбунов А.И., 233
Горельский В.А., 13
Горнакова А.С., 80
Горская Н.И., 250
Горшков В.А., 23
Горячев Н.С., 183
Графская К.Н., 111
Грачев В.В., 21
Грачёв В.В., 32
Грачев В.П., 149, 161
Грехова О.Б., 132
Гривин В.П., 63
Григорьев В.В., 184
Грингольц М.Л., 45
Гришин М.В., 204, 230
Громов С.П., 108, 110, 113, 122
Гроссман В.Г., 196
Грядунов А.Н., 38
Гугина С.Ю., 160
Гудкова А.Ю., 179
Гумашвили И.Р., 141
Гурьева Л.Л., 165
Гусев П.А., 30
Гусева Г.Б., 56

Д

Дамрина К.В., 174
Даниленко Т.И., 144, 167
Двоскин Е.А., 93
Дементьев А.А., 10
Демин В.М., 138
Демина О.В., 173, 201
Денисова Т.А., 229
Джабиева З.М., 71
Джамбулатов Р.С., 142
Джардималиева Г.И., 166, 203
Джемилев У.М., 54
Дзебоева А.С., 233
Дзюба К.А., 197
Дмитриев А.И., 85, 100
Дмитриев Т.П., 79
Донская Д.И., 143
Доржиева С.Г., 196
Доржиева С.Г., 81, 234
Дороднев С.В., 82
Доронин С.В., 90
Дорофеенко Е.М., 11
Дорофеенко С.О., 18
Дронова В.М., 144, 167
Дружинин К.В., 249
Дубровский А.В., 12
Дудина Н.А., 218
Дунаев А.В., 25

Е

Еремеев И.С., 198
Еременко В.Г., 251
Ермолаев Ю.В., 83, 104, 220
Ермолина Е.Г., 112
Ефимов М.Н., 198
Ефремов А.М., 29

Ж

Жарков И.В., 51, 69
Жармухамбетова А.М., 199
Желтобрюхов В.Ф., 144, 167
Желтякова И.С., 222, 228
Жильцов А.С., 191
Жильцов К.Н., 13
Жиляева Е.И., 197
Жорин В.А., 166

З

Забавин Е.В., 78, 84, 103
Заверкина М.А., 200
Заводчикова А.А., 52
Зайцев С.А., 82
Зайцев С.В., 100
Замбалов С.Д., 40, 175
Замойский В.Л., 184
Зангиев А.Э., 14
Заремский М.Ю., 135
Захарчук А.В., 113
Звездин К.В., 201
Земскова С.И., 17
Злобинский Ю.И., 70, 242
Зубарева А.Н., 15

И

Иванов В.С., 12, 14, 30
Иванов Д.А., 111
Иванова А.Г., 231
Ивановская М.И., 219
Иванов-Шиц А.К., 253
Иванченко Г.С., 119
Игнатов С.К., 48, 123
Илолов А.М., 53
Ильин А.А., 143
Ильина Е.А., 202
Индейкин Е.А., 148
Ионов А.М., 92
Исламов Д.Н., 54

К

Кавун В.Я., 229
Кавун Н.С., 151
Казаков Д.В., 66
Казакова В.В., 191
Каирбеков Ж.К., 68
Калинина К.С., 203
Калинина М.В., 189, 206, 231
Калугина А.Д., 100
Каплунов М.Г., 217
Кареев И.Е., 186
Карнаух Г.Е., 77, 137
Карпов М.И., 222, 228
Карпов С.В., 73, 145
Касумов Ю.А., 251
Каткевич М.Д., 114, 241
Квятковский А.Л., 118
Киенская К.И., 211
Кийко В.М., 222
Ким Г.А., 115
Кирман М.В., 85
Кирсанкин А.А., 204
Кирюхин Д.П., 166
Кислов В.М., 17
Кислов В.Р., 44, 239, 241
Кишилов С.М., 146
Клещина Н.Н., 86, 88
Климанова Е.Н., 176
Клименко Л.С., 117
Клямкина А.Н., 157, 208
Кнерельман Е.И., 70
Князькина Е.В., 177
Кобзарь Я.Л., 147
Ковалев И.Д., 16, 39, 79
Коваленко А.С., 189, 231
Коваленко Л.Ю., 205
Коваль А.С., 30
Ковалько Н.Ю., 189, 206
Коварский А.Л., 121, 192, 195
Козенков О.Д., 223
Козлов В.Г., 55
Козулин А.А., 40, 175, 209
Колесников С.А., 15
Колесникова Ю.Ю., 17
Колосов В.Ю., 224
Колчина А.С., 251
Колчина Л.М., 252
Комарова Н.С., 207
Комиссарова О.А., 94
Комкова О.М., 157, 208
Комлева Н.В., 178
Комратова В.В., 150
Конарев Д.В., 101
Коновалова Н.П., 176
Коплак О.В., 85
Коплак О.В., 100
Коржов В.П., 222, 228
Корнев А.Б., 183
Корнев А.В., 186
Коровина Н.А., 55
Корпатенков Д.О., 65
Корчагин Д. В., 87
Корчагина Е.А., 158
Корчагина К.А., 86, 88
Коршунов К.В., 103
Косилов А.Т., 223
Костенко С.С., 18
Костин А.Ю., 240
Костюк Г.В., 183
Котелина М.Н., 148
Котельников А.И., 183, 184, 186
Котельникова Р.А., 184
Котельникова Р.А., 186

Котиков Д.А., 219
Кочергина Л.А., 174
Кочетков Р.А., 19, 34
Кочетов Н.А., 20
Кочетова Н.А., 190
Крайнов А.Ю., 10, 37
Красильникова О.К., 57
Красненко Т.И., 244
Краснов А.И., 65
Красновейкин В.А., 209
Крашенинников В.Г., 157, 208
Кривенко А.Г., 90, 177, 207
Кривцова Н.С., 210, 213
Кришеник П.М., 28
Крутова О.Н., 174
Крыжановский А.С., 239, 241
Ксенофонтов А.А., 56
Кудашев С.В., 144, 167
Кузина А.Н., 137
Кузнецов А.А., 156
Кузнецов А.Л., 125
Кузнецов В.А., 33
Кузнецов Д.А., 89
Кузнецова Р.Т., 112
Кузьменко Н.Е., 46, 64
Кузьмичева Л.А., 179
Кулагина Т.П., 77, 137
Кулаков В.И., 105
Кулик Л.В., 97, 254
Куликов М.Ю., 123
Курбатов В.Г., 143, 148
Курицин И.Н., 159
Курмаз С.В., 154
Курочкин С.А., 149, 161
Кучеев Ю.О., 80
Кучина Ю.А., 33

Л

Лапшина М.А., 178
Латыпова А.Р., 58
Лебедев Н.Г., 119
Лебедев-Степанов П.В., 110
Левин П.П., 173, 201
Лемперт Д.Б., 11
Леонова В.Б., 192
Леонова Л.С., 252
Лернер А.С., 33
Лёшина Т.В., 127
Ли В.М., 116
Линде А.В., 21
Лобанов А.В., 52
Лобова Н.А., 108, 110, 113
Лодыгина В.П., 150
Ложкин Б.А., 253
Лукин А.Ю., 173, 201
Лукина Е.А., 97, 254
Лукьянов Б.С., 94, 96, 126
Лысенко К.А., 89
Лысков Н.В., 252, 253
Любовская Р.Н., 197
Ляпков А.А., 136

М

Мажуга А.Г., 59
Мазитов А.А., 87
Мазо Г.Н., 252, 253
Малков Г.В., 73, 145, 150
Малова А.В., 211
Мамедова Г. А., 91
Манакин Ю.В., 89
Манжос Р.А., 90, 177
Маркова Е.Б., 57
Мартиросова Е.И., 180
Мартьянов Т.П., 117
Марченко И.Н., 211
Махаев В.Д., 50, 70
Махонина Л.И., 149
Медведев С.Н., 22, 30
Меженина О.А., 205
Мекалина И.В., 155
Мелёхина М.И., 151
Менушенков А.П., 92
Мержанов А.Г., 21
Меркулова Ю.И., 152
Милосердов П.А., 23
Миронова Е.Ю., 198
Мисочко Е.Я., 87
Михайличенко А.И., 214
Михайлов Н.Н., 246
Михайлов Ю.М., 163
Михайлова А.М., 250
Михеев М.В., 212
Мовчан Т.Л., 213
Можчиль Р.Н., 92
Мокрушин В.В., 78, 84, 103
Молокеев М.С., 234
Молчанов В.С., 118
Монахова Т.В., 157
Моргунов Р.Б., 85, 100
Морозов А.Н., 214
Морозов И.Ю., 93
Морозова Л.В., 189, 206, 231
Мочалова В.М., 24
Музафаров А.М., 124, 194
Мумятова В.А., 172
Мурадян В.Е., 133, 157, 208
Муратов Д.Г., 198
Мурин Д.Б., 25
Мустаев А.Р., 47
Муфтахутдинов М.Р., 35
Мухаметов Р.Р., 152
Муханов Е.Л., 94, 96
Муханова А.Ф., 181
Мушенок Ф.Б., 95
Мясниченко В.С., 215

Н

Назаров В.В., 44, 114
Насакин О.Е., 139
Нгуен Тхи Тху Ха, 58
Невзорова Ю.В., 119
Невидимов А.В., 120
Невмывако Р.Д., 229
Недорезова П.М., 157, 208
Нефедов Н.И., 153
Нехаев А.И., 60
Нечаев Г.В., 216
Нешев Н.И., 185
Никитенко С.Л., 217
Николаев А.Ю., 134
Николаев С.А., 59, 99
Николаева В.В., 182
Никонова А.Ю., 218
Новаков И.А., 158
Носова Э.В., 115
Нэй Вин Тун, 60

О

Образцова Н.А., 154
Оводок Е.А., 219
Овчинников М.Ю., 61
Овчинникова И.Г., 115
Ожогин И.В., 94, 96
Озеров Г.К., 62
Ольхов А.А., 168
Ольхова О.М., 163
Оразбек А., 220

П

Панин А.Н., 69
Панкратова Л.Н., 164
Парашук Д.Ю., 124
Парфенова Л.В., 54
Первова И.Г., 93
Перепелицина Е.О., 149, 161
Першина С.В., 221
Петров А.А., 155
Петров Е.В., 26
Пивоваренок С.А., 25
Пискарев М.С., 156
Пичугина Д.А., 46, 59, 64
Плаксин С.В., 216
Плащина И.Г., 180
Плюснин В.Ф., 63, 112
Поздняков И.П., 63, 112
Полетаева Д.А., 184, 186
Половинкин П.Е., 78
Полынская Ю.Г., 64
Польщиков С.В., 157, 208
Поляков Н.Э., 127
Помогайло А.Д., 166, 203
Пономаренко С.А., 124, 130
Попов А.Г., 97, 254
Попов В.Е., 33
Попов М.Ю., 8
Порязов В.А., 27
Потеряева З.А., 134
Прокудина В.К., 16

Пронкин П.Г., 121, 192
Прохоров Д.В., 222, 228
Психа Б.Л., 185
Пташкина Т.В., 223
Пугачев Д.В., 6
Пхйьо Мьинт У, 182
Пыльнов Д.В., 158

Р

Разоренов С.В., 8
Разуваев А.Г., 123
Ракитина В.П., 151
Ракша Е.В., 82
Расковалов А.А., 202, 221
Ратников В.И., 16
Резницких О.Г., 202
Рогачев А.С., 236
Рогачев С.А., 28
Розенфельд М.А., 121, 192
Розенцвет В.А., 55
Розиев С.Т., 53
Романенко Ю.Е., 65
Романова В.С., 186
Ротермель М.В., 244
Руднева Т.Н., 185
Румянцев Б.М., 195
Румянцев Е.В., 67, 72
Румянцева В.Д., 92
Русинов Г.Л., 115
Руссиян Л.Н., 242
Руцкой Б.В., 98
Рыбкин А.Ю., 183, 184
Рябенко А.Г., 207

С

Савин И.В., 122
Садирова Г.А., 68
Саенко Н.В., 162
Сазанов Л.А., 160
Сазонов С.К., 122
Сайкова Г.Р., 6
Салганский Е.А., 17
Сангинов Е.А., 150
Санина Н.А., 177, 185
Санников С.С., 159
Сарабеков А., 102
Саранцев В.В., 76
Саратовских С.Л., 50, 69
Сафаров Ф.Э., 66
Сашенкова Т.Е., 176
Свинков Н.В., 123
Седов И.В., 70, 242
Сеитов А.С., 220
Селенских Я.А., 224
Семенишин Н.Н., 112
Семенова Л.В., 153
Семенова О.А., 29
Сень В.Д., 172, 178
Сеплярский Б.С., 19, 20, 34
Сергеев О.В., 41
Серебрякова М.К., 67
Серенко О.А., 191
Серов Ю.М., 57
Сидоров Д.В., 210, 213, 225, 235
Сидоров Д.Г., 225
Сизов А.С., 124
Силантьев М.А., 161
Сирина Т.П., 244
Сиротинин Е.В., 40, 175, 243
Ситников П.А., 138
Скворцов И.А., 99
Скрипинец А.В., 162
Скрипняк В.А., 40, 175, 209
Скрипняк В.В., 193, 226
Скрипняк Н.В., 199, 227
Скудин В.В., 44, 239, 241
Слуцкий В.Г., 230
Сметанюк В.А., 30
Смирнов Л.П., 137
Смолина А.В., 184
Соколов Е.А., 133
Соколова В.В., 68
Соколова Е.М., 185
Соловьёв Г.В., 244
Соломонов А.В., 67, 72
Сосиков В.А., 31
Спирин М.Г., 201
Стеньгач А.В., 84
Степанов Н.Ф., 98
Столин А.М., 36, 76, 212
Стороженко П.А., 235
Страумал А.Б., 80
Страумал Б.Б., 80
Строганова Т.С., 228
Студеникин И.А., 32
Субботин Д.И., 33
Сычев А.Е., 16, 39, 79

Т

Таланцев А.Д., 100
Талышинский Р.М., 53
Тарамина Е.В., 125
Тарасов А.Г., 19, 34
Тарасов А.Е., 163
Тарасова А.И., 84
Тарасова Н.А., 229
Тасмагамбет А.Т., 104
Татаринова Е.А., 194
Татиколов А.С., 121
Ташмухамбетова Ж.Х., 68
Телепа В.Т., 38
Терентьев А.А., 172, 178, 183
Тертышная Ю.В., 168
Титова Е.Н., 160
Титова Ю.В., 179
Тихонов Н.А., 164
Тихонов П. А., 237
Тихонов П.А., 189
Ткачев В.В., 94
Ткаченко И.М., 147
Торлопов М.А., 138
Торунов С.И., 24
Тошев Х.М., 102
Третьяков В.Ф., 53
Тригуб Т.С., 155
Трошин П.А., 183, 184, 186
Тулибаева Г.З., 255
Тухбатуллин А.А., 35
Тухватуллин И.А., 171
Тшисвака М., 53
Тюмкина Т.В., 54

У

Уваров М.Н., 97, 254
Удоратина Е.В., 138
Ужегов К.В., 164
Укибаев Д.К., 83
Уткин А.В., 15, 24, 31
Ухов П.В., 72
Ушаков Е.Н., 117, 122

Ф

Файнгольд Е.Е., 50, 69
Файнгольд И.И., 183, 184, 186
Фараонов М.А., 101
Федоров Д.П., 70, 242
Федянин И.В., 89
Филатова М.П., 45
Филиппова О.Е., 118
Фионов А.В., 60
Флакина А.М., 197
Фокин И.Г., 245
Фролов С.М., 12, 14, 22, 30
Фролов Ф.С., 22, 30
Фушман Э.А., 69

Х

Хаитбаев А.Х., 102
Хакбердиев Ш.М., 102
Халанский К.Н., 126
Халилов Л.М., 54
Харитонов В.А., 204, 230
Хасбулатова З.С., 141, 142
Хламов И.И., 189, 231
Ходонов А.А., 173, 201
Хромушин И.В., 220
Хурсан С.Л., 61

Ц

Царев М.В., 78, 84, 103
Царева И.А., 78

Ч

Чанышева И.С., 68
Чапышев С.В., 87

Чащихин О.В., 232
Чвалун С.Н., 130
Чепрасов А.С., 126
Черняк А.В., 186
Чибисов А.К., 113
Чигорина Т.М., 49, 233
Чимитова О.Д., 234
Чопабаева Н.Н., 104
Чуканова О.М., 131
Чуркина В.Я., 70, 242

Ш

Шабадаров С.С., 25
Шамшин И.О., 30
Шарипов Г.Л., 35
Шаронов Н.Ю., 58
Шатунов В.В., 235
Шашкин Д.П., 208
Швец В.И., 173, 201
Шевченко В.Г., 157
Шевченко К.Р., 144, 167
Шелепанов С.С., 83, 246
Шершнёв В.А., 166
Шершнева И.Н., 165
Шестаков А.Ф., 257
Шибряева Л.С., 168
Шилова О.А., 189, 206, 231
Шкадинский К.Г., 28
Шкодич Н.Ф., 236
Шлотгауэр А.А., 127
Шматко Н.Ю., 71
Шмигель А.В., 237
Шмыглева Л.В., 256
Шолин И.А., 105
Штейнман А.Э., 36
Штенгель С.В., 33
Шуб Б.Р., 230
Шульц Д.С., 37

Щ

Щапин И.Ю., 60
Щеголихин А.Н., 157, 208
Щербаков А.В., 38
Щербаков В.А., 7, 38
Щербакова Г.И., 210, 213, 225, 235
Щербина М.А., 130
Щукин А.С., 39

Э

Эзинкво Г.О., 53
Эстрина Г.А., 165

Ю

Юдина А.В., 257
Юлусов В.В., 169
Юльская Ю.В., 168
Юхвид В.И., 23

Я

Яблоков М.Ю., 156
Ягубский Э.Б., 186
Яковлев И.А., 40, 175
Якуньков А.Г., 73
Якущенко И.К., 217
Янборисов В.М., 47
Янилкин А.В., 41
Ярмоленко О.В., 257

Успехи химической физики

Сборник тезисов докладов на
II Всероссийской молодежной конференции

Издано в авторской редакции и корректуре.

Подписано в печать 24.04.2013.
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 16,5.
Тираж 200 экз.
Заказ № 513.

ООО «Издательская группа «Граница»
123007 Москва, Хорошевское шоссе, 38
Тел.: (495) 941-26-66, 941-27-49.
Факс: (495) 941-36-46.
E-mail: granica_publish@mail.ru
http://granicagroup.ru