

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ РАН
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РАН
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



III Всероссийская молодежная конференция
«УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ»,
посвященная 60-летию
Института проблем химической физики РАН

ЧЕРНОГОЛОВКА
3–7 июля 2016 года

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ РАН
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РАН
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Сборник тезисов докладов на
III Всероссийской молодежной конференции



ЧЕРНОГОЛОВКА
3 – 7 июля 2016 года

УДК 53; 54; 57; 66
ББК 22; 24; 28
У781

Редакционная коллегия: академик С.М. Алдошин, чл.-корр. РАН В.Б. Минцев, Э.Р. Бадамшина, С.А. Курочкин, Л.В. Авдеева, С.Г. Васильев, Д.Н. Корчагин, Е.Г. Мартыанова, А.Е. Тарасов.

У781 Успехи химической физики: Сб. тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции, 3-7 июля 2016г. – М.: Издательство «Граница», 2016. – 242с.

ISBN 978-5-94691-519-9

В сборнике тезисов представлены материалы III 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, № 16-33-10233 мол_г.

Партнеры конференции: Российская академия наук, Федеральное агентство научных организаций, Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО, ОАО «Российская венчурная компания», Фонд развития промышленности.

Спонсоры проведения конференции: Магазины продуктов для здорового питания «ВкусВилл», ООО «АртЭКС», ЗАО «КОМЕС», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ОАО «ЦНИИСМ», ПАО «Сбербанк России».

УДК 53; 54; 57; 66
ББК 22; 24; 28

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ	5
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА. СОСТОЯНИЕ Вещества в экстремальных условиях	17
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ	47
СТРОЕНИЕ Вещества и структура твердых тел	75
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ	93
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ	105
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ	149
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ С заданными свойствами и функциями	165
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	203
НОВЫЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ. АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА	215
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	234

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО АРГОНА ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ar-I_2

Богомолов А.С.¹, Богданчиков Г.А.^{1,2}, Кочубей С.А.³, Бакланов А.В.^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bogomolov@kinetics.nsc.ru

Ван-дер-Ваальсов комплекс Ar-I_2 является модельной системой для исследования влияния слабосвязанного молекулярного окружения на фотофизику и фотохимию молекул. Ранее проводившиеся исследования этого комплекса посвящены преимущественно процессам с участием первых возбужденных состояний молекулы I_2 . Представляет интерес изучение процессов с участием высоколежащих Ридберговских состояний и состояний ионной пары. Ранее в работе авторов с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов был установлен механизм фотодиссоциации молекулярного иода при фотовозбуждении высоколежащих ($E \approx 9,2$ эВ) Ридберговских состояний [1]. Установлены и количественно охарактеризованы каналы диссоциации Ридберговских состояний молекулы: образование ионной пары $\text{I}_2(\text{Ry}) \rightarrow \text{I}^+ + \text{I}$ и всех доступных по энергии Ридберговских состояний атома иода $\text{I}_2(\text{Ry}) \rightarrow \text{I} + \text{I}(\text{Ry})$. В представленной работе исследовано влияние окружения на эти процессы в Ван-дер-Ваальсовом комплексе аргона с иодом Ar-I_2 .

Ван дер Ваальсовы комплексы Ar-I_2 генерировались в импульсном молекулярном пучке. В масс-спектре фотофрагментов, образующихся при фотовозбуждении комплексов излучением с длиной волны ~ 270 нм ($h\nu \approx 4,6$ эВ) обнаружены ионы Ar^+ и ArI^+ . Следует отметить, что потенциал ионизации аргона составляет 15,7 эВ, для ионизации требуется 4 кванта используемого излучения. Процесс 4-квантовой ионизации не реализуем в наших условиях при использовании наносекундного импульса с небольшой энергией (около 1 мДж). При этом в карте скоростей образующихся ионов Ar^+ , показанной на рис.1, присутствуют кольца, указывающие на образование этих ионов из молекулы-предшественника ArI^+ , в которой аргон химически связан. Результаты измерения карты скоростей Ar^+ позволили предложить механизм фотогенерации ионов Ar^+ и ArI^+ при фотовозбуждении слабосвязанных комплексов Ar-I_2 .

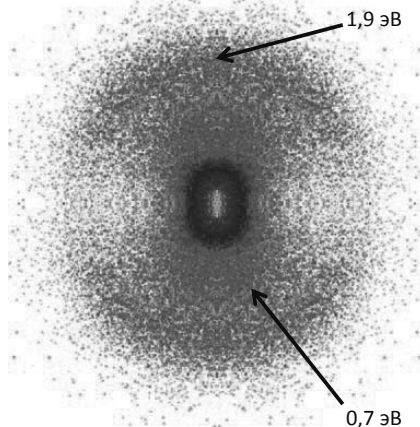


Рис. 1. Карта скоростей Ar^+ . Ионы с одинаковой энергией лежат на одной окружности, чем больше радиус окружности, тем больше энергия ионов.

1. Bogomolov A.S., Gruener B., Kochubei S.A., Mudrich M., Baklanov A.V. // J. Chem. Phys. **140**, 124311 (2014)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-33-00303 и 16-53-12025).

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ d^0 -МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Лукова Г.В.¹, Васильев В.П.¹, Милов А.А.², Минкин В.И.^{2,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

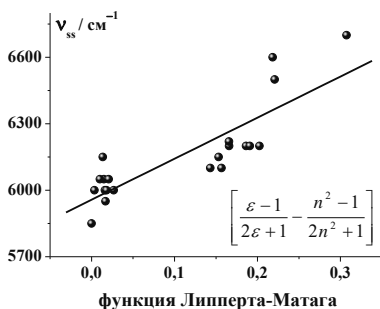
²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ ФОХ, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vpvasiliev@mail.ru

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в фотохимии координационных соединений, особую важность приобретает информация о дипольных моментах молекул в возбужденных состояниях. С целью изучения локального микроокружения и тонких взаимодействий в организованных металлоорганических системах (например, металлоценовых катализаторах) особый интерес представляют сольватохромные эффекты d^0 металлоорганических молекул, обладающих уникальными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) и являющихся, в частности, основными компонентами катализаторов многих органических реакций.

В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные свойства целевого металлоорганического комплекса, обладающего редким фосфоресцентным состоянием ПЗЛМ, в большой систематической серии органических растворителей при комнатной температуре; наблюдается сольватохромизм. Электрические дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях (μ и $\Delta\mu$) получены при помощи упрощенной спектроскопической методологии Липперта-Матага и расчетами методами теории функционала плотности различного уровня (B3LYP/DGDZVP, B3LYP/3-21G*, B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311G**, B3LYP/SDD, B3LYP/ср-121g и др.). Линейность зависимости Липперта-Матага (рис.) означает преобладание универсальных взаимодействий растворенного соединения с молекулами растворителей. Некоторые нарушения в линейном приближении Липперта-Матага происходят от неучета специфических взаимодействий различной природы в моделях диэлектрического континуума. Другими словами, сильные специфические эффекты растворителя обнаруживаются в простом приближении Липперта-Матага.



Теоретические, равно как и экспериментальные величины μ и $\Delta\mu$ представительных металлокомплексов существенно зависят от параметров среды. Это первое экспериментальное систематическое исследование изменения молекулярного дипольного момента в результате фотовозбуждения металлоорганического соединения, основано на изменениях в энергии перехода, индуцированных систематическим изменением природы среды. Данные квантово-химических расчетов находятся в соответствии с фотофизическими экспериментами и детализируют их. Настоящее систематическое экспериментально-теоретическое исследование проливает свет на сольватохромизм металлоорганических соединений.

Работа выполнена в рамках госзадания, при финансовой поддержке Программы Президиума РАН и РФФИ (проект № 15-03-08003) и Южного федерального университета (внутренний грант № 213.01-2014/005ВГ). Исследование проведено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ I₂

Дозморов Н.В.^{1, 2}, Mudrich M.³, Бакланов А.В.^{1, 2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

³Freiburg University, Freiburg, Germany

E-mail: ndozmorov@kinetics.nsc.ru

Для понимания явлений, происходящих в природе при возбуждении молекул светом (фотосинтез, процессы фотохимии атмосферы и т.д.), необходимо исследовать механизмы и динамику процессов, протекающих в молекулах под действием электромагнитного излучения (фотоиндуцируемых процессов).

Для изучения динамики внутримолекулярных процессов с фемтосекундным временным разрешением широко используется подход «накачка-зондирование» (pump - probe). Данный подход состоит в облучении системы двумя лазерными импульсами с варьируемым промежутком времени между ними. Первый импульс возбуждает молекулу в состояние, из которого она с течением времени переходит в изучаемое состояние ионной пары. Второй импульс используется для зондирования состояния системы в определяемый задержкой между импульсами момент времени.

В экспериментах, выполненных совместно сотрудниками ИХКГ СО РАН и Фрайбургского университета, этот подход использовался для изучения динамики молекул I₂ при их фотовозбуждении в состоянии ионной пары. При этом для зондирования состояния волнового пакета использовалось измерение «мгновенного» распределения по кинетической энергии относительного движения ионов I⁺ и I в состоянии ионной пары с использованием техники измерения карт скоростей фотофрагментов (описание техники измерения карт скоростей (velocity map imaging) дано в работе [1]).

Данная работа посвящена моделированию фемтосекундной внутримолекулярной динамики высоковозбужденных молекул I₂. В рамках нее проведено рассмотрение динамики с точки зрения классической и квантовой механики. Основные цели моделирования – описать динамику внутримолекулярных процессов и получить распределение по кинетической энергии относительного движения ионов в возбуждаемых состояниях ионной пары как функцию времени, что позволит сравнивать эти данные с экспериментально полученными. Все численные расчеты проведены с помощью системы Wolfram Mathematica.

При классическом описании движения система была рассмотрена в виде точечной частицы, находящейся в потенциале, соответствующем изучаемому состоянию ионной пары. Процесс ее появления в данном состоянии рассматривался как экспоненциальный распад из состояния, возбуждаемого излучением. Описывая движение частицы с помощью классических законов, была получена зависимость распределения по кинетической энергии от времени.

Для квантовомеханического описания системы было проведено моделирование движения волнового пакета при возбуждении молекулы из основного состояния в состояние ионной пары. Распространение волнового пакета рассчитывалось с помощью метода расщепления экспоненциального оператора (exponential split operator method) [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-53-12025).

1. Eppink A. T. J. B., Parker D. H. // Rev. Sci. Instrum. – 1997. – V. 68, № 9. – P. 3477 - 3484.

2. Feit M.D.; Fleck J.A., Jr.; Steiger A. // J. Comput. Phys. – 1982. – V. 47, №3. – P. 412 - 433.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ САЙТА ЗАХВАТА АТОМА УЬ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ $^3P_{0,1,2}$ МАТРИЦЕЙ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Клещина Н.Н., Безруков Д.С., Бучаченко А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kleshinanadya@yandex.ru

Экспериментальное изучение отдельных молекул, изолированных атомов и малоатомных кластеров позволяет получать информацию о строении и свойствах этих систем. Матричная изоляция позволяет расширить класс изучаемых систем, поскольку позволяет существенно увеличить время жизни возбужденных или слабосвязанных систем. Вместе с тем, влияние матрицы может вносить существенный вклад в экспериментальные оценки, например, сдвигая положения полосы поглощения и испускания в электронных и КР спектрах, а также появлению нескольких полос, обусловленных наличием нескольких сайтов захвата [1]. Охарактеризовать строение сайта захвата и оценить влияние матрицы на свойства изолированной молекулы представляет собой важную задачу, которую можно решить только при помощи методов молекулярного моделирования.

Одним из активно развивающимся сейчас направлением является исследование d - и f -элементов в матрицах, обусловленное их сложным электронным строением. Так, ряд работ посвящен исследованию электронного строения атома иттербия в матрице [2, 3], что обусловлено использованием иттербия как одного из стандартов атомных часов. Ранее нами был предложен подход, позволяющий определять строение термически устойчивых сайтов захвата [3], основанный на применении техники анализа устойчивости систем переменного состава к молекулярным объектам. Энергия взаимодействия в данном подходе оценивалась в рамках молекулярно-механического приближения при помощи парных потенциалов, поскольку основные взаимодействия в системе имеют ван-дер-ваальсову природу, а все атомы находятся в основном электронном состоянии с нулевым орбитальным моментом.

В настоящей работе предложенный подход был расширен на системы с ненулевым орбитальным моментом. Для описания энергии взаимодействия был применен метод двухатомных фрагментов, аналогично примененному для описания возбужденного состояния атома натрия [4]. В нашем случае размерность матрицы гамильтониана была увеличена с 3 до 9, поскольку было учтено спин-орбитальное взаимодействие, и матрица строилась в базе функций полного момента J для $J=0, 1, 2$. Градиенты в системе вычислялись численно. Полученные модификации позволили использовать предложенный нами подход и получить описание строение сайта захвата возбужденного атома иттербия в матрице, а также получить константы тонкого расщепления уровней. Также, в приближении Франка-Кондона были оценены сдвиги для энергии вертикального перехода в спектрах испускания. Все результаты были проделаны для матриц Ne-Xe, что позволило оценить матричный эффект. Доступные экспериментальные результаты для матриц Ar и Kr хорошо согласуются и с величиной сдвига полосы электронного перехода в спектре испускания, так и с доступными данными по тонкой структуре [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00422).

Список литературы:

- [1] Crepin C., Tramer F. *Int. Rev. Phys. Chem.* 18 (1999) 485.
- [2] Xu C.-Y., Singh J., Zappala J.C. *et al. Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 033003.
- [3] Tao L.G., Kleshchina N.N., Lambo R. *et al. J. Chem Phys.* 143 (2015) 174306.
- [4] Crepin C., de Pujo P., Bouvier B. *et al. Chem. Phys.* 272 (2001) 243.

ДИНАМИКА СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В КОМПОЗИТЕ ПОЛИТИОФЕН/ФУЛЛЕРЕН ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

Лукина Е.А., Попов А.А., Кулик Л.В.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В. В. Воеводского,
Новосибирск, Россия*

E-mail: chemphy@kinetics.nsc.ru

Несмотря на существенное повышение эффективности фотоэлектрического преобразования в органических солнечных батареях, механизм светоиндуцированного разделения зарядов в объемном гетеропереходе до сих пор неясен. В настоящее время надежно установлено, что основным интермедиатом этого процесса является состояние с разделенными зарядами на интерфейсе полимер/фуллерен. Из-за малой величины диэлектрической проницаемости органических материалов энергия кулоновского притяжения в состоянии с разделенными зарядами значительно превосходит термическую энергию при комнатной температуре. Механизм, облегчающий разделение зарядов в таких композитах, пока является загадкой. Во многом это вызвано нехваткой данных о структуре и динамике состояния с разделенными зарядами.

Мы исследовали это состояние в композите проводящего полимера РЗНТ и фуллерена PC70BM методом электронного спинового эхо (ЭСЭ), весьма подходящего для изучения спин-коррелированных радикальных пар. Ранее этот метод был успешно применен для исследования другого широко используемого композита РЗНТ/PC60BM. Лазерное облучение таких композитов при низкой температуре (65K) приводит к образованию состояния с разделенными зарядами со временем жизни порядка нескольких микросекунд. В таких условиях с использованием последовательности из двух СВЧ-импульсов возможно наблюдение сигнала ЭСЭ вне фазы от этого состояния. С помощью моделирования зависимости сигнала ЭСЭ вне фазы от задержки между СВЧ-импульсами было определено характерное расстояние между компонентами состояния с разделенными зарядами РЗНТ⁺/PC70BM⁻. Установлено, что оно увеличивается с удлинением задержки после лазерного импульса в микросекундном масштабе времен. Распределение по расстояниям между РЗНТ⁺ и PC70BM⁻ становится шире с увеличением задержки после импульса лазера. Это объясняется двумя процессами, происходящими одновременно: диффузией зарядов от границы полимер/фуллерен, и геминальной рекомбинацией пар РЗНТ⁺/PC70BM⁻ с малыми расстояниями между компонентами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-07682a) и фонда Гумбольдта (Alexander von Humboldt Foundation, research group linkage project "Light-induced processes and paramagnetic species in organic photovoltaics and photosynthesis").

1. E.A. Lukina, A.A. Popov, M.N. Uvarov, L.V. Kulik. *J. Phys. Chem. B*, 119, 13543-13548 (2015)

РЕДОКС-РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ДИНИТРОЗИЛЬНЫМИ КАТИОНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТИОМОЧЕВИНУ И N'ЭТИЛТИОМОЧЕВИНУ

Купчинская Н.Е.^{1,2}, Манжос Р.А.², Кривенко А.Г.², Санина Н.А.²

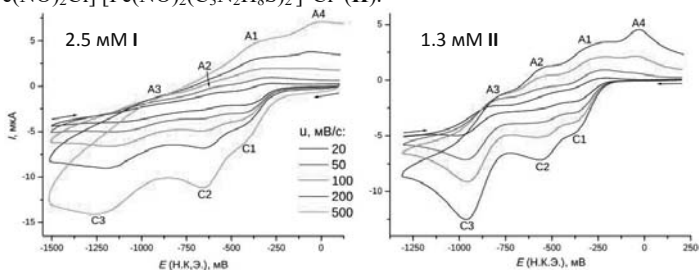
¹ Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: nadezhda-kupchin@mail.ru

Экспериментальное изучение редокс-свойств синтетических аналогов нитрозильных интермедиатов, образующихся в результате действия эндогенного монооксида азота (NO) на активные центры ферредоксина, ^{1,2} привлекает особое внимание исследователей в последние годы ³⁻⁵ в связи с использованием их в качестве доноров NO в терапии социально-значимых заболеваний ⁶.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование методом циклической вольтамперометрии редокс-реакций нитрозильных комплексов железа с тиомочевинной состава: $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I) и N'этилтиомочевинной состава: $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{SFe}(\text{NO})_2\text{Cl}]\cdot[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{S})_2]^+\text{Cl}^-$ (II).



ЦВА в растворах комплексов I и II, содержащих 0.25 M Bu_4NPF_6 в CH_3CN .

Из анализа формы циклических вольтамперограмм (ЦВА) установлено, что для обоих комплексов характерно последовательное присоединение трёх электронов (пики C1–C3) по мере смещения потенциала в катодную сторону. Анодные пики A1–A3 определяются соответствующими обратными процессами – окислением продуктов присоединения электронов к комплексу. Анионные формы комплекса, образующиеся в результате его ступенчатого восстановления, являются неустойчивыми и частично распадаются с образованием частиц P. С увеличением скорости развёртки потенциала (200 и 500 мВ/с) концентрация продуктов восстановления комплекса не успевает существенно уменьшиться, что приводит к относительному росту тока пиков C2 и C3. Кроме этого на ЦВА появляется дополнительный анодный пик A4, который можно связать с окислением продуктов разложения частиц P.

Методом ЦВА проведено исследование редокс-реакций нитрозильных комплексов железа с тиомочевинной (I) и N'этилтиомочевинной (II). Установлено, что хотя формальные потенциалы переноса первого электрона для этих комплексов близки: -0.34 (I) и -0.3 В (II), потенциалы переноса второго и третьего электронов существенно отличаются.

[1] R. Butler, I.L. Megson, *Chem. Rev.*, **102**, 1155 (2002).

[2] H. Lewandowska, M. Kalinowska, et al., *Dalton Trans.*, **40**, 8273 (2011).

[3] R. Wang, M.A Camacho-Fernandez, et al., *Dalton Trans.*, **7** (5) 777 (2009).

[4] N.A. Sanina, A.G. Krivenko, R.A. Manzhos, et al., *Russ. Chem. Bull.*, **61**, 10, 1860 (2012).

[5] N.A. Sanina, A.G. Krivenko, R.A. Manzhos, et al., *New Journal of Chemistry*, **38**, 292 (2014).

[6] С.М. Алдошин, Н.А. Санина, *Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии*, ред. А.И.Григорьев, Ю.А.Владимиров, М., МАКСПресс, **1,72** (2015).

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ «МАСЛО/ВОЗДУХ» И «ВОЗДУХ/МАСЛО» ПРИ РАБОТЕ МАСЛОСИСТЕМ ДВИГАТЕЛЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Яновский Л.С., Гулиенко А.И., Ежов В.М., Молоканов А.А., Шаранина К.В., Щуровский Ю.М.
Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова», Москва, Россия
E-mail: yanovskiy@ciam.ru

В работе исследованы особенности функционирования электроприводной маслосистемы при прокачке масловоздушной смеси, исследованы проблемы вспениваемости авиационных масел и дымления авиационных газотурбинных двигателей (ГТД).

Экспериментальные исследования характеристик системы смазки (давления, газосодержания и др.) проводились на демонстрационной системе смазки (ДЭСС) с электроприводными откачивающими и нагнетающим шестерёнными насосами с регулируемой частотой вращения их электроприводов.

Показано, что в результате перемешивания воздуха и масла в масляной полости образуется дисперсная смесь, состоящая из масляной пены в верхней части и мелкодисперсной масловоздушной смеси (газовой эмульсии) в нижней. Для определения характеристик масловоздушной смеси проводился визуально-спектральный анализ параметров системы. Исследование пенообразующих свойств проводили по ГОСТ 21058-75.

Отмечено, что при работе на нефтяном масле МС-8П при постоянной величине объёмной подачи нагнетающего насоса имеет место плавное снижение давления за насосами, приводящее к отключению электропривода насоса из-за превышения допустимой величины электротока.

Таким образом, отмечено изменение содержания газа в масловоздушной смеси, приводящее к заклиниванию насоса, вызывающее рост мощности электропривода насоса и появление пульсирующего течения масловоздушной смеси. Работа насоса в режиме заклинивания не обеспечивает прокачку масловоздушной смеси с входа на выход насоса в полном объёме, снижает эффективность работы системы суфлирования и в окружающую среду начинает поступать масловоздушная смесь, вызывая дымление двигателей летательных аппаратов.

Одной из причин образования смеси с большим объёмным газосодержанием может быть повышенная вспениваемость масла. Снижение вспениваемости масел можно достичь путем введения пеногасящей органосилоксановой присадки.

Проведенные стендовые испытания ДЭСС с добавлением в масло пеногасящей присадки показали, что последняя позволяет уменьшить потребляемую насосами мощность и улучшить характеристики системы смазки.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №15-11-30012).

1. *Каргопольцев В.А., Погосян М.А., Бабкин В.И. и др.* Энергетические установки для авиации на основе электрохимических генераторов // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка, Моск. обл.: ИФТТ, 2013, С. 74 – 75.
2. *Wallis G.B.* One-Dimensional Two-Phase Flow. McGraw-Hill Book Company. 1969. – P. 408.
3. *Gurevich O., Gulienko A., Schurovskiy U.* Demonstration Systems of the “Electric” Gas Turbine Engine / Congress ICAS, St. Petersburg, Russia, September 7-12, 2014, P. 6.

ДИНАМИКА ГОРЯЧЕГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАРАХ

Плотникова А.В.

Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

E-mail: stasy-90@mail.ru

В работе разработан теоретический подход к моделированию нестационарных спектров молекулярных систем, при исследовании динамики которых широко используется схема накачка-зондирование. Эти спектры содержат богатую информацию о динамике молекулярных систем. Однако эту информацию можно извлечь только в рамках моделей, достаточно полно описывающих динамику молекулярных систем. Спектры, полученные в экспериментах, состоят из нескольких компонентов. Обычно выделяют сигналы: (1) поглощение из возбужденного состояния (ESA), (2) стимулированная эмиссия (SE) и (3) выжженный провал (BL). Относительно слабые полосы могут быть полностью невидимы вследствие перекрывания с сильными полосами. Все это сильно затрудняет интерпретацию сигналов, получаемых в экспериментах. Сверхбыстрые фотохимические реакции еще более усложняют спектры, поскольку приводят к появлению новых полос, соответствующих полосам поглощения продуктов реакций.

Наиболее простые сверхбыстрые фотохимические превращения реализуются в донорно-акцепторных парах при их возбуждении в полосу с переносом заряда. В этом случае фотохимическое превращение сводится к рекомбинации зарядов, то есть к безызлучательному переходу пары в основное электронное состояние. Эти переходы приводят к появлению новой полосы поглощения из основного состояния (GSA). Полоса GSA обусловлена поглощением систем, находящихся в основном состоянии, которые вернулись туда из возбужденного состояния. Эта полоса дает положительный вклад в сигнал накачки-зондирования и расположена между полосами BL и SE. Последние две полосы отрицательны и намного интенсивнее, поэтому обычно полоса GSA не видна в общем сигнале вследствие перекрывания с BL и SE.

В рамках данной работы получено общее выражение сигнала «накачки-зондирования» для систем со сверхбыстрыми фотохимическими превращениями, исследованы условия появления положительной полосы GSA в нестационарном спектре и определен диапазон параметров донорно-акцепторных систем, где полоса наблюдаема, а также проведено качественное сравнение результатов теоретических вычислений с экспериментальными данными для бетаина-30.

1. R. G. Fedunov, A.V. Plotnikova, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov. Dynamics of Ground State Absorption Spectra in Donor-Acceptor Pairs with Ultrafast Charge Recombination. *J. Phys. Chem. A*, 119, 1964-1972 (2015)

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ.

Помогайло Д.А., Воробьёв А.Х.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: texafirin@ya.ru

Широкое применение жидких кристаллов в дисплейных технологиях, физике, медицине и т.п. делает актуальной задачу изучения строения и молекулярной организации жидкокристаллических материалов. Перспективным методом, позволяющим исследовать упорядоченные жидкие кристаллы, является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в варианте методики спинового зонда.

Работа посвящена определению ориентационной упорядоченности различных нитроксильных стабильных радикалов в смектических А, В и С мезофазах. С помощью численного анализа угловых зависимостей спектров ЭПР – серии спектров ЭПР, зарегистрированных при различных положениях образца относительно вектора напряженности магнитного поля спектрометра, – с учётом анизотропной вращательной диффузии и квазилибраций парамагнитных молекул определены характеристики вращения и ориентационные функции распределения (ОФР) парамагнитных молекул в различных мезофазах (SmA, SmB и SmC). Показано, что в отличие от угловых зависимостей спектров ЭПР переохлаждённых образцов (77К), дающих возможность определять параметры порядка до 8 ранга, угловые зависимости спектров, зарегистрированные при температурах существования мезофаз, содержат информацию о параметрах порядка до 16 ранга, что позволяет устанавливать тонкие особенности ориентационной упорядоченности парамагнитных молекул, определить которые при 77К невозможно. На рисунке в качестве примера представлена экспериментальная угловая зависимость спектров и ОФР, полученная моделированием этой зависимости.

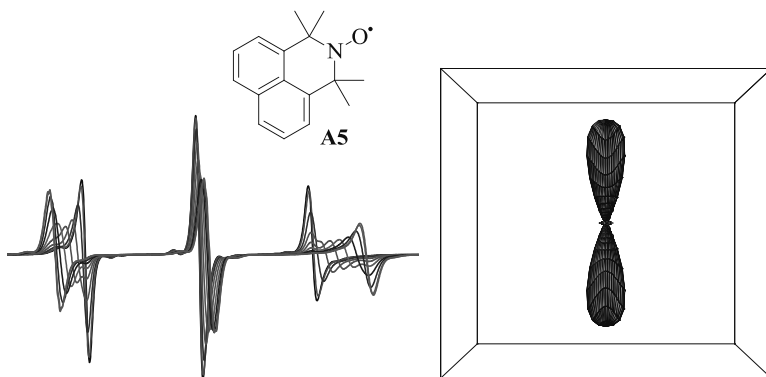


Рис. Угловая зависимость спектров ЭПР и ориентационная функция распределения радикала А5 в смектической А фазе жидкого кристалла п-гексилокисфениловый эфир п-децилоксибензойной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00323).

ВЛИЯНИЕ СЛАБОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОДА X-O₂ НА ФОТОФИЗИКУ И ФОТОХИМИЮ МОЛЕКУЛ

Пыряева А.П., Святова А.И., Ершов К.С., Гольдорт В.Г., Кочубей С.А., Бакланов А.В.

¹ Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: Alra.Pyryaeva@gmail.com

Фотопроцессы, происходящие с участием молекулярного кислорода O₂, играют важную роль в фотобиологии, фотохимии атмосферы и других научных областях. Молекулярный кислород очень слабо поглощает излучение во всем спектральном диапазоне от инфракрасной области до ультрафиолета, где все электронные переходы из основного состояния молекулы O₂ запрещены по спину и/или орбитальной симметрии. Однако взаимодействие молекул O₂ с молекулами окружения приводит к значительному усилению поглощения УФ-излучения кислородом. Такие условия реализуются в слабосвязанных комплексах X-O₂: при столкновении молекул в газовой фазе (столкновительные комплексы), при взаимодействии молекул в жидкости или в твердых криогенных матрицах (контактные комплексы). Столкновительно-усиленное поглощение также приводит к радикально новой фотохимии молекул O₂. В частности, становятся разрешенными процессы фотогенерации молекул синглетного кислорода O₂(¹Δ_g), образование которых запрещено при фотовозбуждении «изолированных» молекул O₂. Молекулы O₂(¹Δ_g) благодаря своей высокой реакционной способности играют ключевую роль в многообразных природных фотохимических процессах и широко используются на практике.

В работах [1,2] нами впервые был обнаружен и исследован неизвестный ранее процесс образования молекул O₂(¹Δ_g) при лазерном УФ-возбуждении чистого кислорода и газообразных смесей кислорода с азотом (N₂) и изопреном (C₅H₈). Мы установили, что этот новый фотопроецесс обусловлен УФ-возбуждением столкновительных комплексов O₂-O₂, N₂-O₂ и C₅H₈-O₂ и впервые измерили спектральную зависимость квантового выхода образования молекул O₂(¹Δ_g), образованного из слабосвязанных комплексов. В максимуме квантовый выход синглетного кислорода принимает высокие значения близкие к 2.

Мы предполагаем, что механизм образования синглетного кислорода O₂(¹Δ_g) состоит из двух основных каналов. Первый канал включает столкновительно-усиленное поглощение кислородом с образованием молекул O₂ в возбужденном триплетном состоянии X-O₂+hν→X+O₂(A'³Δ_u) и образование молекул O₂(¹Δ_g) в результате их столкновений с молекулами O₂ в основном состоянии. Второй канал представляет особенный интерес и заключается в возбуждении столкновительного комплекса X-O₂, происходящим с одновременным изменением спинового состояния обеих молекул в комплексе ³(X-O₂)+hν→³(X-O₂)→³X+O₂. Мы предполагаем, что этот процесс не является уникальным для исследуемых столкновительных комплексов и реализуется при фотовозбуждении комплексов X-O₂ с любой молекулой X в любой среде (газе или конденсированной среде), содержащей кислород.

В настоящей работе проведены оценки роли открытого нового процесса образования молекул O₂(¹Δ_g) в фотохимии атмосферы, а также начато исследование в жидкости для случая контактных комплексов кислорода с молекулами полностью транс-ретинала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты 15-03-03204 и 16-33-00060).

1. Trushina A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // J. Phys. Chem. A 2012, V. 116, P. 6621-6629.
2. Pyryaeva A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // Chem. Phys. Lett. 2014, V. 8-13, P. 610-611.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ПОМОЩЬЮ СВЯЗЕВЫХ ФУНКЦИЙ

Руцкой Б.В., Безруков Д.С., Степанов Н.Ф.

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

E-mail: bogdan4113@gmail.com

Поведение электрона в молекуле описывается оператором Гамильтона, содержащим как одночастичную, так и двухчастичную составляющую. Вблизи ядра, где $|r_i - r_j| \gg r_i$, можно считать, что электронная корреляция мала настолько, что ею можно пренебречь. В ван-дер-ваальсовых системах валентные электроны значительно удалены от обоих центров, и слабо связанная система распадается на две подсистемы. Одна из них находится вблизи ядер и описывается суммой одночастичных операторов, средние значения которых характеризуются одночастичной матрицей плотности. Другая подсистема, равноудаленная от каждого мономера слабо связанной системы, описывается суммой двухчастичных операторов и характеризуется двухчастичной матрицей плотности. Проблема N-представимости для двухчастичной матрицы плотности не разрешена, что делает пока невозможным непосредственное использование ее для исследования слабо связанных систем. Данная проблема может решаться с помощью подхода, где используют связевые функции, которые не уступают по точности явнокоррелированному [1]. Расчеты показывают, что применение связевых функций дает точные результаты с уже небольшими базисными наборами в случае димеров инертных газов [2].

В данной работе для решения описанной проблемы был выбран подход, заключающийся в использовании базисных наборов со связевыми функциями, как наиболее оптимальный, а в качестве объектов исследования выбраны $(\text{CCl}_4)_2$, $(\text{CBr}_4)_2$ и $(\text{Cl}_4)_2$. Для фиксированной симметрии T_d были оптимизированы геометрии мономеров методом CCSD(T)/aug-cc-pVQZ с использованием остовных псевдопотенциалов 10SDF, 28MWB, 46MWB для CCl_4 , CBr_4 и Cl_4 соответственно, что позволило установить значения величин $R(\text{C}-\text{Cl})=1.75$, $R(\text{C}-\text{Br})=1.94$, $R(\text{C}-\text{I})=2.1$. Второй этап работы заключался в построении сечений поверхности потенциальной энергии димеров вдоль связи C-C в приближении жестких мономеров для наиболее стабильной конфигурации D_{3d} методом CCSD(T) с использованием остовных псевдопотенциалов для базисных наборов cc-pVNZ и aug-cc-pVNZ ($N=D, T$) с тестовым набором связевых функций {33221} и без них. Анализ результатов показал следующее. Когда сечение ППЭ строилось без использования базисного набора со связевыми функциями, энергия взаимодействия D_e между мономерами в димерах $(\text{CCl}_4)_2$, $(\text{CBr}_4)_2$, $(\text{Cl}_4)_2$ принимала значения от 0.56 до 2.6 ккал/моль, от 0.05 до 3.56 ккал/моль, от 0.65 до 3.85 ккал/моль, в случае же использования связевых функций, D_e составила от 1.88 до 2.89 ккал/моль и от 2.52 до 4.01 ккал/моль от 1.43 до 4.11 ккал/моль соответственно. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что применение базисных наборов, содержащих связевые функции, позволяет получить более точные результаты, используя маленький базисный набор. Данный подход также позволил впервые получить оценку взаимодействия между молекулами Cl_4 . Важной частью настоящей работы также был выбор подходящего остовного псевдопотенциала, поэтому для димера $(\text{CCl}_4)_2$ были построены сечения ППЭ методом MP2/cc-pVXZ и MP2/aug-cc-pVXZ ($X=D, T$) для остовных псевдопотенциалов 10SDF, 10MWB, LAN, CRENB, SVKJC и для полносимметричного случая. Различия D_e для данных сечений ППЭ отличались незначительно: не более чем на 0.1 ккал/моль, это подтверждает тот факт, что в образовании межмолекулярных взаимодействий участвуют только валентные электроны, поведение которых описывается двухчастичной матрицей плотности.

[1] Chałasiński G, Szczesniak M.M. // Chem. Rev. 2000. V.100. P.4227-4252.

[2] Cybulski S., Toczyłowski R. // J. Chem. Phys. 1999 V.111. P. 10520.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ДЛЯ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Штейнберг А.С.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

ALOFT/Chemical Engineering & Materials Science, Berkeley, CA, USA

E-mail: ashteinberg@gmail.com

Специалистами всегда признавалось, что при исследовании горения чрезвычайно важно располагать сведениями о кинетике соответствующих химических реакций и о величинах параметров переноса вещества и энергии в данных процессах. Для чисто газовых систем, процессы в которых не осложнены фазовыми переходами, успешное развитие теории горения было обусловлено наличием классических изотермических кинетических методов. Изучение механизма горения и взрыва в абсолютном большинстве конденсированных ЭМ, предстает более трудной задачей из-за наличия в них при этом фазовых переходов.

Особенно важную роль для понимания механизма горения газов и разработки соответствующей количественной теории сыграло создание кинетической ударной трубы (КУТ). Именно методика КУТ впервые дала в руки ученым многочисленные экспериментальные данные по кинетике образования и составу промежуточных и конечных продуктов высокотемпературных быстропотекающих реакций в условиях, соответствующих тем, которые реализуются во фронтах горения и взрыва самых разнообразных индивидуальных газов и газовых смесей. К наиболее важному общему выводу этих исследований, имеющему прямое отношение к теме настоящего сообщения, целесообразно отнести следующий. В связи с тем, что в реальных газах протекает несколько реакций с существенно различающимися константами скоростей (и, прежде всего, энергиями активации), при высоких температурах константы наблюдаемых скоростей реакции описываются выражениями, совершенно иными, чем выражения для констант скорости при низких температурах. Другими словами, ввиду возможной смены ведущей стадии реакции с ростом температуры в большинстве случаев абсолютно некорректны экстраполяции в высокотемпературную область (горение) кинетических данных, полученных для тех же газов при низких температурах. Методика КУТ сняла это главное ограничение, и кинетические параметры, найденные в экспериментах с ее применением, давно и очень эффективно используются как для развития теории горения газов, так и в многочисленных приложениях, включая разработку современных ДВС, химических лазеров и т.п.

По сравнению с газами гораздо более остро стоит вопрос о некорректности экстраполяции зависимостей, полученных при использовании кинетических данных для низкотемпературных реакций в конденсированных ЭМ, в высокотемпературную область (которая соответствует горению). Дело в том, что к возможной (аналогичной рассмотренной выше) смене кинетического механизма прибавляется безусловное влияние фазовых переходов, отсутствующих полностью (плавление) или частично (испарение, диссоциация) при низких температурах, но проявляющихся именно при высоких температурах, соответствующих горению ЭМ. В этой связи и возникла острая необходимость разработки и использования новых специализированных методов исследования кинетики быстропотекающих высокотемпературных реакций в компонентах и составах классических и самых современных ЭМ (ВВ, пороха, ракетные топлива, термиты, смеси для реализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза - СВС и др.). Во вводной части доклада рассмотрены данные по низкотемпературной кинетике термического разложения ЭМ и отмечается важнейшая роль проф. Г.Б. Манелиса и его школы в исследовании закономерностей разложения и горения компонентов и составов этих материалов.

В докладе рассмотрены качественно новые результаты, как отраженные в последних статьях и монографиях авторов, так и некоторые ранее неопубликованные, но ставшие понятными в самое последнее время данные, относящиеся к кинетике и макрокинетике быстрых реакций горения и взрыва ЭМ. Представлены следующие результаты, относящиеся как к общей теории теплового взрыва, так и к количественному сопоставлению новых экспериментальных данных с выводами классических и новых теорий горения и взрыва ЭМ:

1. *Максимальный разогрев в критических условиях теплового взрыва (ТВ).* В классической теории ТВ (по Семенову) величина максимального разогрева реагирующего вещества ΔT^* связана с критической температурой окружающей среды T_0^* , энергией активации E и универсальной газовой постоянной R выражением:

$$\Delta T^* = R(T_0^*)^2 / E \quad (1)$$

В экспериментах по определению критических условий ТВ ЭМ в предложенной В. В. Барзыкиным методике образец ЭМ находится в сосуде Дюара, помещенном в термостат с заданной T_0 . Находят две максимально близкие температуры T_{01} и T_{02} , при которых образец не взрывается (T_{01}) или взрывается (T_{02}). Соответственно, критической считается средняя температура $T_0^* = (T_{01} + T_{02})/2$. При простом рассмотрении диаграммы ТВ (по Семенову) нами было получено трансцендентное уравнение, связывающее безразмерную величину максимального разогрева ЭМ $y = \Delta T/\Delta T^*$ с безразмерной величиной x **недогрева** окружающей температуры T_0 до ее критической величины $x = (T_0^* - T_0)/\Delta T^*$:

$$x = y - \ln(y) - 1. \quad (2)$$

Представленный в докладе график нелинейной зависимости $y = y(x)$, описываемой уравнением (2), свидетельствует о том, что для получения в эксперименте максимального разогрева ΔT , соответствующего теоретическому («семеновскому») значению (1) $\Delta T^* = R(T_0^*)^2/E$, необходимо обеспечение термостатирования с практически недостижимой точностью приближения T_0 к величине T_0^* . Даже при незначительном отличии T_0 от теоретического значения критической температуры T_0^* и соответственно при ничтожно малой величине недогрева,

$$x = (T_0^* - T_0)/\Delta T^*$$

зависимость максимального саморазогрева $y = y(x)$ резко падает и быстро выходит на плато со значениями $y \approx 0.7-0.8$. Это значит, что ошибка в вычислении энергии активации E по экспериментально найденной величине максимального предвзрывного саморазогрева с использованием теоретической формулы (1) приведет к завышению расчетного значения энергии активации E по сравнению с истинной величиной на 25–30%. В докладе детально рассмотрены обосновывающие этот вывод экспериментальные данные ряда исследователей по ТВ и кинетике термического разложения динитроксидаэтилнитрамина (дины).

2. *Кинетика высокотемпературного разложения и тепловой взрыв жидких ВВ.*

В макрокинетике высокотемпературного разложения жидких ЭМ, в частности классических летучих ВВ и современных монотоплив (перекись водорода, гидразин и др.) важную роль играют испарение и реакция разложения, протекающая в обеих фазах – жидкой и паровой. При высоких температурах в зависимости от конкретных условий процесс, играющий доминирующую роль, может меняться. Показано, что в процессе развития ТВ в жидких ЭМ пузырьки газа оказываются насыщенными парами ЭМ. В широком диапазоне вариации условий реализации саморазогрева критические условия ТВ ЭМ определяются кинетикой реакции распада жидкой фазы. Однако в связи с параллельно развивающимся интенсивным испарением жидкости ее максимальный саморазогрев не может превысить расчетную температуру кипения. В зависимости от скорости реакции в паровой фазе режим дальнейшего (над пределом ТВ) разложения ЭМ реализуется либо в виде беспламенной вспышки – самоускоряющегося бурного разложения, либо в виде такого же бурного разложения, но заканчивающегося вспышкой и горением паров. Данный вывод иллюстрируется экспериментальными результатами по макрокинетике

высокотемпературного разложения и ТВ высококонцентрированной H_2O_2 , динитроксиэтилнитрамина (дины) и гидразина.

3. Стационарное и взрывообразное горение жидких ВВ.

Классические работы А.Ф. Беляева и Я.Б. Зельдовича позволили создать теорию стационарного горения жидких ВВ при не слишком высоких давлениях. В ее основу был заложен постулат об отсутствии реакции в жидкой фазе ВВ и о доминирующей роли кинетики разложения в парах. Корректность этой теории была подтверждена опытами по стационарному горению концентрированной H_2O_2 , результаты которых представлены в докладе. Как известно, эти же представления об определяющей роли кинетики реакций в паровой фазе легли в основу двух теорий перехода от стационарного горения жидких ВВ к взрывному горению. Авторами указанных теорий были Л.Д. Ландау и В.Г. Левич. В обеих теориях полагалось, что тепловыделение, необходимое для испарения и горения жидкости, обеспечивается реакцией в паровой фазе (аналогично теории Беляева–Зельдовича). Процесс же перехода горения к взрывному режиму авторы связывали с возникновением на поверхности жидкости волн, амплитуда которых могла самовозрастать с отрывом гребней волн, диспергированием и образованием объема капель ВВ, способного к взрывному горению. Факторами, препятствующими волнообразованию и способствующими разглаживанию поверхности жидкости, по теории Ландау, являются гравитация (g) и поверхностное натяжение (σ). Согласно теории Левича, этими факторами являются гравитация (g) и вязкость жидкости (η). Ответ на вопрос, какая из этих двух теорий верна, отсутствовал в связи с тем, что не было необходимых данных о физико-химических свойствах ВВ, а главное, о кинетике высокотемпературных реакций разложения этих веществ в паровой и жидкой фазах.

Нам представлялось, что высококонцентрированная H_2O_2 , являющаяся классическим монотопливом, должна была стать наиболее удачным по сравнению с жидкими нитратами объектом, эксперименты по горению которого могли дать ответ на вопрос, какая из указанных выше теорий перехода горения ВВ во взрыв является верной. Для такой надежды было несколько аргументов, главными из которых были не только простота и изученность свойств кислорода и воды – продуктов распада указанной жидкости, но и тот факт, что кинетика высокотемпературного распада H_2O_2 была исследована нашим сотрудником Б.М. Слущкером в широком интервале температур и давлений. Оказалось, что при горении (т.е. при температурах поверхности близких к температуре кипения) в тонком поверхностном слое этого жидкого ВВ глубина разложения отлична от нуля. Столь малое разложение не вносит, однако, существенного вклада в тепловой баланс, так что в стационарных условиях теория горения, опирающаяся на кинетику разложения в парах, дает правильный ответ на вопрос о скорости горения. Корректность теории стационарного горения Беляева–Зельдовича была, таким образом, впервые обоснована с количественной полнотой в наших опытах по горению H_2O_2 . Однако расчеты показали, что даже при указанной небольшой скорости высокотемпературного разложения H_2O_2 поверхностный слой жидкости заполнен достаточно большим количеством пузырьков кислорода – продукта распада перекиси водорода. Эти пузырьки полностью исключают эффект поверхностного натяжения. Я.Б. Зельдович, ознакомившись с этими нашими неопубликованными в то время результатами, охарактеризовал их следующим образом: «Вместо растяжения и превращения в плоскость поверхность двухфазной жидкости рвется, как дырявое одеяло». Существенно, что вязкость этого слоя остаётся достаточно высокой. В докладе представлено сопоставление экспериментально измеренной величины скорости горения с переходом от стационарного режима к взрывному горению H_2O_2 с расчетными величинами теорий Ландау и Левича. Эти данные однозначно свидетельствуют о корректности теории Левича. Здесь мы имеем яркий пример того, как учет кинетических данных высокотемпературного разложения жидкого ЭМ (даже при его относительно небольшой глубине химического превращения) позволил

выяснить важнейшее влияние этого процесса на механизм возникновения взрывного режима горения жидких ВВ.

4. Электротепловой взрыв и Электротермический анализ.

Проведены теоретические исследования ТВ при наличии в реагирующем веществе дополнительного (нехимического) источника тепловыделения. Полученные результаты позволили авторам разработать теорию электротеплового взрыва (ЭТВ), на основе которой был создан качественно новый метод неизотермической кинетики - электротермический анализ (ЭТА). Выпускаемый фирмой ALOFT (Berkeley, USA) прибор ETA-100, использующий метод ЭТА, позволяет исследовать кинетику быстропротекающих ($t < 1\text{ms}$) высокотемпературных ($1000\text{ K} < T < 3000\text{ K}$) реакций в конденсированных системах. Представлены данные, свидетельствующие о плодотворности использования метода ЭТА и прибора ETA-100 для исследования ранее неизученной кинетики реакций горения гомогенных и смесевых систем, включая полимеры, а также компоненты и составы многочисленных ЭМ (ВВ, пороха, термиты и др.). Существенно, что указанный диапазон рабочих параметров (т.е. времён и температур, при которых протекают реакции горения конденсированных веществ) недоступен другим существующим кинетическим методам.

5. Кинетика и макрокинетика высокотемпературных реакций в смесях безгазового самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Такие процессы по предложению одного из создателей СВС проф. А.Г. Мержанова часто называют «твердым пламенем». Как это нередко бывает в науке, необходимость постановки новых методических и экспериментальных исследований возникает, когда существующая теория не в состоянии найти объяснение некоторому важному парадоксу, подтвержденному многими экспериментаторами и признаваемому авторами указанной теории. В теории скорости горения в условиях «твердого пламени» была принята модель, в которой стадией, лимитирующей взаимодействие компонентов смеси, являлась термически активированная твердофазная диффузия $D_{\text{сф}}$. Аналогичная аррениусовской температурная зависимость коэффициента $D_{\text{сф}}$ дала возможность создателям теории безгазового СВС Мержанову и Хайкину получить изящные формулы для скорости горения этих систем. Рассматривалось весьма большое число исходных порошковых смесей (металл–углерод, металл–бор, металл–кремний, металл 1–металл 2 и др.): к настоящему времени их число превышает несколько сотен. Были получены и важные, признанные во всем мире прикладные результаты. Вместе с тем, создатели теории и технологии безгазового СВС признавали существование следующего теоретически необъяснимого парадокса. Смеси, составленные из компонентов, даже резко (на порядки!) отличающихся по параметрам твердофазной диффузии, горят с почти одинаковыми скоростями. Общим для практически всех указанных смесей было наличие в них хотя бы одного металла. Исследования, проведенные с использованием метода ЭТА и прибора ETA-100, позволили впервые измерить кинетические параметры высокотемпературных процессов в указанных смесях. Существенную помощь оказало проведение кинетических опытов совместно с экспериментами по безгазовому горению составов, в которых вместо прессованных порошков использовались плотно-наматанные цилиндрики из фольговых лент (например, Ni и Al или Ni и Ti). Эти опыты, в которых участвовали В.А. Щербаков и К.В. Попов, и развитая на их основе теория показали, что задолго до места возникновения фронта СВС-пламени, т.е. зоны с достижением большой глубины химического превращения происходит плавление металла или другого реагента с меньшей по отношению к остальным компонентам смеси температурой плавления. Реакция развивается в данном расплаве и лимитируется скоростью *жидкофазной диффузии* с коэффициентом $D_{\text{жф}}$, величина которого практически одинакова (порядка $10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$) для самых разных расплавов и жидкостей. Скорость безгазового горения (U) в первом приближении описывается простой формулой.

$$U = (aD_{\text{жф}})^{1/2}/d, \quad (3)$$

где a – коэффициент температуропроводности смеси, d – размер частицы.

Таким образом, на основании этого факта и было дано количественное объяснение указанного парадокса.

В заключение этого раздела доклада отмечается, что значительную часть нашей работы по безгазовому горению многослойных смесей в системе Ni + Al [1] совсем недавно повторил А.С. Рогачев с соавторами [2]. В нашей работе мы изучали процесс СВС для очень широкого интервала значений толщины фольговых лент и наноплёнок (а также размеров частиц порошков в традиционных СВС-смесях), что включало количественное определение скоростей горения и определение механизмов реакции и фазообразования. Авторы [2] работали с наноплёночными образцами, не варьируя существенным образом толщины плёнок, и сосредоточили свое внимание на анализе промежуточных и конечных продуктов СВС. Можно отметить, что в этом исследовании [2] получено подтверждение главных выводов работы [1] об отсутствии концентрационного распределения никеля в расплавленном слое алюминия и о ведущей роли жидкофазной диффузии (т.е. об отсутствии "твердого пламени") в данном и подобных ему типах безгазового горения других составов СВС.

Методы ЭТВ и ЭТА были плодотворно использованы в последнее время А.С. Мукасыным с сотрудниками в работах по количественному изучению влияния предварительной мехактивации на высокотемпературную кинетику и закономерности горения смесевых ЭМ (термиты и безгазовые СВС).

6. Новые кинетические данные, относящиеся к быстрым механохимическим реакциям.

Рассматриваются процессы быстрого и сверхбыстрого химического превращения, протекающего в статических условиях (быстрый нагрев в режиме ЭТВ, т.е. без дополнительного механического воздействия на ЭМ) и в условиях удара (с умеренными и высокими скоростями механического деформирования ЭМ). Представлены данные по исследованию такого рода процессов в некоторых гомогенных ЭМ (перекись ацетона, инициирующие ВВ) и в гетерогенных ЭМ (порошковые и слоевые смеси - "тефлон + Al", "Ti + C" и др.) В недавних исследованиях, выполненных нами совместно с А.А. Берлиным и А.А. Денисаевым, было проведено прямое сопоставление скоростей быстрого реагирования в такого рода ЭМ в обычных условиях (в отсутствие механических воздействий) и при наличии быстрого (ударного) деформирования [3]. Эти результаты, а также данные, полученные в опытах при ударе по предварительно нагретым образцам ЭМ, показали важнейшую роль механохимического превращения во многих ЭМ, качественно отличающегося от очагового саморазогрева вещества с аррениусовской зависимостью скорости реакции, рассматриваемого классической теорией Ю.Б. Харитона. Нами развита макрокинетическая теория механохимического взрыва (МХВ), существенно отличающаяся от теории классического ТВ.

Литература

1. *Shteinberg A.S., Shcherbakov V.A., Munir Z.A.* Kinetics of combustion in the layered Ni-Al system. *Combustion Science and Technology*. 2001, 169, 1.
2. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Baras F., Politano O., Rouvimov S., Sachkova N.V., Mukasyan A.S.* Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofolios. *Acta Materialia*. 2014, 66, 86.
3. *Shteinberg A.S.* Theory of mechanochemical explosion. *Doklady Physical Chemistry*. 2009, 429(2), 259.

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ГИДРОРЕАГИРУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Антонов Ю.В., Ягодников Д.А.

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Москва, Россия

E-mail: antonov@bmfstu.ru , daj@bmfstu.ru

Повышение реакционной способности энергетических конденсированных систем (ЭКС) на фоне постоянного ужесточения требований к эффективности энергосиловых установок является актуальной задачей современного энергомашиностроения. В настоящее время ввиду революции в области синтеза новых материалов, имеющих нанодисперсную структуру, указанная проблема приобретает качественно иной характер.

В связи с описанными выше обстоятельствами цель настоящего исследования состоит в расчетном обосновании повышения эффективности работы энергосиловых установок за счет использования нанодисперсных компонентов в ЭКС.

Объектом исследования является модельный газогенератор, выполненный по двузонной схеме с геометрическим разделением посредством промежуточного сопла областей горения и теплообмена. Подача окислителя, в качестве которого выступает вода, осуществляется как в первую, так и во вторую зоны.

На основе анализа отдельных стадий рабочего процесса, протекающих во внутреннем объеме газогенератора, сформулирована комплексная математическая модель, описывающая нестационарный многофазный химически активный поток, образующийся как результат диспергирования пиротехнического состава на основе нанодисперсного алюминия с учетом избыточности поверхностной энергии частиц, составляющих нанодисперсный компонент. При создании модели реализован алгоритм сквозного расчета эффективности рабочего процесса и термодинамических характеристик реагирующей смеси. Создана процедура, обеспечивающая вычисление параметров термодинамического равновесия, фазового и химического состава сложных многоэлементных систем с использованием кодов программного комплекса «Терра». На основе численной реализации математической модели для различных режимных параметров (давление в камере сгорания, соотношение компонентов топлива) модельного газогенератора получены газодинамическая структура потока, поля температур, скоростей, массовых концентраций исходных реагентов и продуктов сгорания. Рассчитаны траектории частиц дисперсной фазы и их характерные времена пребывания и преобразования, позволяющие определить эффективность рабочего процесса, в качестве критерия которой принят коэффициент расходного комплекса.

Результаты численных исследований, проведенных авторами, свидетельствуют о повышении коэффициента расходного комплекса на 15 ÷ 25 % в случае использования нанодисперсного алюминия в составе ЭКС. Зависимость коэффициента расходного комплекса от давления (p_k) носит немонотонный характер с максимумом в области $p_k=5,7 \div 6,0$ МПа. Подобный ее вид обусловлен влиянием конструктивных особенностей модельного газогенератора на газодинамическую картину течения.

Созданный программный комплекс позволяет оценивать эффективность, а также выполнять оптимизацию рабочего процесса и совершенствовать конструкцию широкого класса энергосиловых установок.

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ОТКОЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Банникова И.А.¹, Зубарева А.Н.², Уваров С.В.¹, Наймарк О.Б.¹, Уткин А.В.²

¹ *Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: malgacheva@icmm.ru

Проведены эксперименты по ударно-волновому нагружению ($10^5 \div 10^7$ 1/с) жидкостей (вода, глицерин, силиконовое и трансформаторное масла). Высокоскоростное деформирование осуществлялось двумя методами: метод плоского удара при помощи взрывного генератора [1, 2] и метод электрического взрыва проводника (ЭВП) в жидкости [3]. Для определения релаксационных и прочностных свойств жидкостей толщина исследуемых образцов варьировалась. Профили скорости свободной поверхности измерялись системой VISAR [3-5]. Вид профилей скорости, полученных в глицерине и воде, отличался от профилей скорости, полученных в силиконовом и трансформаторном масле. Откольная прочность масел оказалась практически постоянной и слабо зависящей от скорости деформации и температуры в отличие от глицерина и воды, откольная прочность которых изменяется по степенному закону в интервале скорости деформации $1,9 \times 10^4 \div 1,4 \times 10^5$ 1/с (глицерин), в воде – в интервале $0,5 \times 10^4 \div 7,0 \times 10^4$ 1/с в волне разгрузки. Показано, что изменение температуры также оказывает существенное влияние на откольную прочность глицерина вблизи точки фазового перехода. Было установлено, что реологические параметры, такие как коэффициент вязкости, зависят от скорости деформации, а именно, с увеличением скорости деформации сдвиговая вязкость жидкостей, измеренная на фронте волны сжатия, уменьшается у воды и растет у глицерина. Это указывает на то, что нет однозначной связи между коэффициентом вязкости и откольной прочностью. В результате обработки профилей скорости установлено, что степенные закономерности волновых фронтов отражают автомодельную природу механизмов переноса импульса и разрушения жидкостей [6], наблюдаемые традиционно в твердых телах [7], и обусловленные коллективными свойствами мезоскопических дефектов [8].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-31-00283, 14-01-96012.

1. *Зукас Дж.А., Николас Т., Свифт Х.Ф., и др.* Динамика удара // Пер. с англ. под ред. С.С. Григоряна. – М.: «МИР», 1985. 296с.
2. *Богач А.А., Уткин А.В.* // Прикладная механика и техническая физика, 2000. Т. 41. № 4. С. 198-205.
3. *Банникова И.А., Уваров С.В., Баяндин Ю.В., Наймарк О.Б.* // ПЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 17. С. 87-93.
4. *Barker L.M., Hollenbach R.E.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. No.11. Pp. 4667-4675.
5. *Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.,* Экспериментальные профили ударных волн в конденсированных веществах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 248с.
6. *Uvarov S.V., Bannikova I.A., Naimark O.B.* // J. of Phys.: Conf. Series. 2015. V. 653. Pp. 012034(1-4).
7. *Баяндин Ю.В., Наймарк О.Б.* // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спец. Вып., Ч. I. С. 305-308.
8. *Наймарк О.Б.* // Физическая мезомеханика. 2010. Т. 13, № 5. С. 113-126.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГАЗОДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Бурков А.С., Ягодников Д.А., Томак В.И.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: abs2186@mail.ru

Рабочий процесс в различных энергосиловых установках (ЭСУ), использующих в качестве окислителя воздух, а в качестве горючего твердые дисперсные системы, характеризуются тем, что организуется их раздельная подача в камеру сгорания (КС). При этом эффективность преобразования химической энергии будет определяться особенностями процессов смешения компонентов топлива, а также временем пребывания в КС. Для экспериментального исследования газодинамики взаимодействия химически реагирующих двухфазных потоков одним из перспективных методов является визуализация с применением оптико-электронной дешифровки видеоизображений, который позволяет исследовать как геометрические, так и температурные характеристики.

Целью данной работы является экспериментальное исследование газодинамического и химического взаимодействия высокотемпературного потока воздуха с высокоскоростным потоком, являющимся продуктом газификации пиротехнического состава и содержащим частицы горючего на основе бора. Разработана конструкция камеры смешения квадратного поперечного сечения, с плоской передней стенкой, в которую устанавливался прозрачный элемент из полиметилметакрилата. Воздушный поток, подогретый до температуры ~1000 К, подавался в камеру смешения горизонтально, а газодисперсный поток с температурой ~2000 К и скоростью, близкой к скорости звука, - сверху под углом 45°. Через прозрачную переднюю стенку выполнялась видеосъемка через светофильтры, установленные на объективе видеокамеры «Panasonic-RZ1». Прозрачный участок подстыковывался к камере сгорания с установленным на противоположном торце сверхзвуковым соплом.

Зарегистрированные кадры видеосъемки, представляющие полутоновые малоконтрастные изображения, обрабатывались с использованием методики оптико-электронной дешифровки полутоновых изображений и специального программного обеспечения, позволяющей по интенсивности засветки ПЗС-матрицы видеокамеры в оптическом диапазоне 0-255 уровней серого определять радиационную или яркостную температуры конденсированных продуктов сгорания. Для снижения засветки ПЗС-матрицы видеокамер использовались установленные на объектив видеокамеры набор 5-ти нейтральных или интерференционных светофильтры соответственно. Видеосъемка проводилась с частотой 25 кадров в секунду в режиме ручной фокусировки объектива видеокамеры на горизонтальную ось прозрачного участка камеры смешения.

В результате проведения экспериментальных исследований получен видеоряд внутрикамерных процессов в объеме прозрачного участка в зоне пересечения воздушного потока и продуктов газификации пиротехнического состава. Анализ отдельных видеок кадров позволил установить образование за счет взаимодействия вдуваемого под углом газодисперсного потока с горизонтальными стенками прозрачного участка зон обратных токов, характеризующихся интенсивным излучением продуктов химического взаимодействия воздуха и частиц дисперсного горючего. Для определения количественных значений температур проведена градуировка интенсивности засветки ПЗС-матрицы с помощью сравнения ее с излучением светоизмерительной лампы типа СИ10-300 и известной градуировочной характеристикой по яркостной температуре вольфрамового тела накала.

Для количественной оценки характерных размеров зон обратных токов разработано программное обеспечение, позволяющее по выделенным характерным признакам определить площадь, занимаемую ими. В заключении работы приводится анализ визуализации внутрикамерных процессов, полученных при различных начальных значениях скорости потока, вида пиротехнического состава и давления в камере сгорания.

КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ВЧ РАЗЯДЕ ФРЕОНА R12

Годнев Е.М., Дунаев А.В., Мурин Д.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: leming93@mail.ru

Одним из ключевых этапов в технологии производства современных интегральных микросхем является плазмохимическое травление. Традиционно в качестве плазмообразующих сред использовались фторсодержащие газы (CF_4 , SF_6), являющиеся источником атомарного фтора. Но с развитием микроэлектроники и внедрением новых материалов стали применяться хлорсодержащие газы (CCl_4 , BCl_3 , Cl_2), являющиеся источниками атомарного хлора. В данной работе для травления меди в качестве плазмообразующей среды был использован фреон R-12 – CCl_2F_2 , играющий важную роль в промышленности плазменного травления, так как может легко диссоциировать на химически активные радикалы Cl и F. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая необходимые для процесса технологические параметры.

Целью данной работы являлось исследование особенностей взаимодействия меди с фреоном R12, а также влияния времени обработки и внешних параметров плазмы на скорость травления меди.

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ - разряда использовалась установка "Платран-100ХТ". Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 200 $\text{см}^3/\text{мин}$. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. Образцы данного металла вырезались из медного листа марки М1М ($12 \times 600 \times 1500$). На выходе получались пластинки квадратной формы со стороной ~ 1 см (площадь образца $\sim 1 \text{ см}^2$). Определение скоростей травления проводилось гравиметрическим методом, путем взвешивания образцов до и после обработки на аналитических весах WA-34. Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO.

Эксперименты показали, что применение величины мощности смещения (150 и 300 Вт) обеспечивает достаточную энергию ионов для поддержания эффективной скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции пассивирующей пленки, что приводит к полноценной очистке обрабатываемой поверхности. При этом кинетические зависимости носят линейный характер, что свидетельствует о стационарном режиме протекания процесса травления. Можно полагать, что лимитирующей стадией травления в данном случае являются процессы взаимодействия ионов с поверхностью и, в частности, ионно-стимулированная десорбция продуктов травления или разрушение пассивирующей пленки.

При смещении 150 и 300 Вт с ростом вкладываемой мощности с 750 до 1150 Вт скорости травления увеличиваются с $8,56 \cdot 10^{16}$ до $1,18 \cdot 10^{17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и с $1,14 \cdot 10^{17}$ до $1,31 \cdot 10^{17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Данный факт обусловлен тем, что рост мощности, вкладываемой в плазму, приводит к росту, как плотности потока нейтральных частиц, так и к росту плотности потока ионов. Это и вызывает увеличение скорости травления. При смещении 0 скорость травления с ростом вкладываемой мощности практически не изменяется.

Контроль поверхности атомно-силовой микроскопией (АСМ) показал, что значения шероховатости поверхности прямо пропорциональны времени травления образца для всех трех рассмотренных случаев потенциала смещения (0,150 и 300 Вт), что соответствует кинетическим зависимостям.

ЭЛЕКТРОПРОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА В ОБЛАСТИ ЕГО ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ УДАРНОГО СЖАТИЯ

Голышев А.А.¹, Соболев Д.В.², Колобова А.Ю.³

1 Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

2 Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

3 Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

E-mail golyshev@icp.ac.ru

Полиморфизму титана посвящена обширная научная литература, где зачастую высказываются противоречивые мнения относительно количества и маршрута полиморфных превращений титана в области высоких давлений и температур. Однако, хорошо известно, что сочетание высоких давлений и температур, присущих динамическому нагружению, позволяет достигать труднодоступные области фазовых диаграмм исследуемых веществ. Одной из экспериментальных методик, чувствительных к протеканию полиморфных превращений в ударносжатых твёрдых телах, является методика измерения их электропроводности.

Так, ранее нами был обнаружен обратимый скачок электросопротивления при мегабарных давлениях ударного сжатия в области омега-гамма полиморфного превращения в крупнокристаллическом титане при 80 ГПа [1]. В свою очередь авторы работы [2] обнаружили скачки электросопротивления нанокристаллического титана при полиморфном альфа-омега превращении в условиях высоких статических давлений. В этой работе было установлено повышение давления перехода в наноструктурированном титане по сравнению с его крупнокристаллическим аналогом.

В связи с этим в настоящей работе техника ударноволнового эксперимента [1] применена для исследования электропроводности ударносжатого нанотитана марки ВТ1-0 в области существования фаз высокого давления наноструктурированного титана, существующих при высоких статических давлениях [2].

1. *Молодец А.М., Голышев А.А. «Электропроводность и полиморфный переход титана в мегабарной области давлений ударного сжатия» // Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 12, С. 2435-2439*
2. *Velisavljevic N., Jacobsen M. K, Vohra Y. K “Structural phase stability in nanocrystalline titanium to 161 GPa” // Materials Research Express 1 (2014) 035044*

ГАЗИФИКАЦИЯ ВЯЗКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Кислов В.М., Подлесный Д.Н., Салганская М.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: fta@icp.ac.ru

Процессы фильтрационного горения (ФГ) в противоточных системах, в которых твердое горючее и газообразный окислитель движутся навстречу друг другу, обладают рядом важных особенностей. В частности, реализующийся при такой организации процесса интенсивный теплообмен между продуктами сгорания и поступающими в зону горения исходными реагентами приводит к концентрации тепловой энергии во фронте горения [1, 2]. При этом температура во фронте горения может подняться значительно выше, чем расчетная адиабатическая температура горения системы. Благодаря повышению температуры во фронте горения, а, следовательно, и скорости химических реакций, можно добиться высокой полноты сгорания даже в низкокалорийных системах, при малом содержании горючего [3]. Это явление, называемое “сверхадиабатическим” разогревом, можно использовать для газификации различного рода низкосортных твердых топлив, в том числе пиролизующихся [4], а также горючих углеводородных жидкостей (УВЖ), в частности, вязких.

Цель настоящей работы – экспериментальная проверка возможности использования метода фильтрационного горения в сверхадиабатическом режиме для переработки углеводородных жидкостей на примере тяжелых остатков нефтепереработки, представляющих серьезную опасность для окружающей среды. Переработка подобных отходов представляет значительные сложности, поскольку на настоящий момент универсальных приемлемых методов утилизации не разработано. Для оптимизации процесса необходимо исследовать поведение перерабатываемого материала и его компонентов в волне фильтрационного горения. С этой целью были проведены эксперименты с варьированием содержания УВЖ в смеси и количества добавки углеродного горючего.

В результате экспериментальных исследований была показана, на примере тяжелых остатков нефтепереработки, возможность перерабатывать УВЖ. Были определены закономерности (скорость горения, максимальные температуры, состав газообразных продуктов) поведения перерабатываемого материала в волне фильтрационного горения.

1. *Aldushin A.P., Rumanov I.E., Matkowsky B.J.* Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // *Combustion and Flame*. 1999. v. 118. p. 76-90.

2. *Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А.* Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011 г., № 7, с. 21-37.

3. *Амелин И.И., Салганский Е.А., Волкова Н.Н., Жолудев А.Ф., Алексеев А.П., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б.* Область существования стационарной волны фильтрационного горения в шихте с малым содержанием углерода // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011. № 6. с. 1125-1132.

4. *Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А., Жолудев А.Ф.* Фильтрационное горение древесного угля с полиэтиленом. *Химическая физика*, 2010, т. 29, № 11, с. 63-68.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-50042-мол_нр).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Зинатуллина Д.Б., Енейкина Т.А., Волянюк С.Г., Гатина Р.Ф.
*Государственный научно-исследовательский институт
химических продуктов, Казань, Россия*
E-mail: diana.zinatullina89@mail.ru

В настоящее время ассортимент воспламенительных составов (ВС), используемых в промышленных масштабах, достаточно широк. Однако появление новых требований по обеспечению надежного воспламенения поджигаемого состава с температурой вспышки 1500°C, накладывает определенные ограничения на спектр свойств компонентов композиций. Для увеличения зажигательной способности ВС было принято решение модифицировать известный состав на основе перхлората аммония и поливинилбутираля, добавив в него металлическое горючее (алюминий и алюминий-магний-сплав — ПАМ-3). Серьезным осложнением при изготовлении ВС является присущая частицам металла склонность к агломерации и комплексообразованию с компонентами состава, что может отрицательно сказаться на пластичности перерабатываемой массы.

В связи с этим целью работы являлась разработка технологии изготовления плотных металлонаполненных гранул ВС ($D_{\text{внеш}} = 0,5 - 1,0$ мм, $L = 0,4 - 1,2$ мм). Принципиальный подход к технологии переработки заключается в объединении растворного и расплавного процессов. Поэтому технология базируется на первоначальном получении премиксов (смесь инертных порошкообразных компонентов) с последующим получением препрегов, необходимых для изготовления пороховых элементов. Смешение компонентов проводилось в типовом мешателе Вернера-Пфлейдерера. Новизна разработанной технологии заключается в четырех стадийном вводе компонентов, обеспечивающем безопасность загрузки и смешения ВС. На первой стадии загружались инертные сыпучие компоненты, на второй стадии – жидкие компоненты и по 1/3 части окислителя и растворителя и на третьей и четвертой стадиях – по 1/3 части окислителя и растворителя.

Далее полученная пороховая масса подается на фазу прессования. Прессование воспламенительных составов проводилось на шнек-прессе. На фазе прессования дополнительно осуществлялось перемешивание компонентов состава и удаление большей части летучего растворителя. При вводе металла в состав снизилась технологичность переработки его массы в результате увеличения вязкости массы в 2 раза, что привело к повышению давления прессования в 1,5 раза и снижению коэффициента фильтрации в 2 раза. После фазы прессования полученные пороховые шнуры нарезались на заданную длину и отправлялись на фазу сушки. Сушка элементов ВС осуществлялась в столовых сушилках в три стадии при температурах: 40°C, 50°C и 60°C. Первая стадия сушки необходима для удаления с поверхности гранул легколетучего растворителя для исключения в последующем слипание элементов. По мере повышения температуры воздуха на второй и третьей стадиях удаляется растворитель из объема гранул. Получены гранулы ВС с плотностями 1,65 г/см³ (с ПАМ-3) и 1,66 г/см³ (с алюминием) и максимальными напряжениями при растяжении равными 8 МПа и 10 МПа соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Зубарева А.Н., Уткин А.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: zan@icp.ac.ru

Ударно-волновые исследования позволяют получить уникальные сведения о поведении материалов в экстремальных условиях. Особый интерес представляет изучение особенностей ударного сжатия пористых веществ, поскольку изменение начальной плотности дает возможность исследовать термодинамические свойства в широком диапазоне давлений и температур.

В работе получены новые экспериментальные данные о свойствах пористых сред при ударно-волновом нагружении и об откольной прочности для образцов, изготовленных на основе матриц из веществ с различной сжимаемостью: каучука и эпоксидной смолы. Пористость в образцах создавалась при помощи наполнителя из стеклянных микросфер со средним размером частиц около 80 мкм. Регистрация массовой скорости при ударно-волновом нагружении осуществлялась лазерным доплеровским интерферометром VISAR.

Полученные профили имеют достаточно сложную структуру фронта ударной волны. Наиболее яркой особенностью является формирование двухволновой конфигурации при низких давлениях. В образцах с матрицей из каучука амплитуда первой волны достигает 20 м/с, а скорость ее распространения равна 1.62 км/с. Возникновение первой волны обусловлено закрытой пористостью образцов, благодаря чему материал матрицы образует проводящие пути, скорость распространения возмущений по которым заметно превышает скорость ударной волны в пористой среде. С увеличением давления скорость второй волны резко возрастает, тогда как скорость первой остается практически постоянной, что приводит к исчезновению двухволновой конфигурации при 1 ГПа. При импульсном растяжении каучук с микросферами обладает низким значением порога разрушения, и величина откольной прочности не превышает 15 МПа.

Структура волны, полученная для образцов эпоксидной смолы с микросферами, качественно близка к результатам, которые наблюдались при использовании каучука в качестве матрицы. Различие между ними носит чисто количественный характер, что связано с различиями ударно-волновых свойств матриц. В частности, двухволновая конфигурация существует в более широком диапазоне давлений, и исчезновение первой волны происходит примерно при 2 ГПа.

По результатам обработки экспериментальных данных получены ударные адиабаты для исследованных образцов.

Работа выполнена в рамках программы научных исследований РАН "Теплофизика высоких плотностей энергии".

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА НАКЛОНА И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА СКОРОСТИ РАЗВИТИЯ И ЛИКВИДАЦИИ ПРОГАРА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ РЕАКТОРЕ

Колесникова Ю.Ю., Кислов В.М., Подлесный Д.Н., Пилипенко Е.Н.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
iulya@icp.ac.ru

Одним из перспективных методов переработки твердого топлива является газификация в режиме фильтрационного горения (ФГ). Данный метод обладает многочисленными достоинствами: высокий коэффициент полезного действия газификации (до 95%), возможность значительного снижения содержания вредных веществ в газообразных продуктах после их дожигаания, возможность эффективной переработки отходов, которые не могут быть утилизированы другим способом. Однако есть один существенный недостаток – неустойчивость фронта горения. Одним из методов стабилизации фронта горения является вращение реактора, расположенного под некоторым углом к линии горизонта.

В данной работе было исследовано влияние угла наклона вращающегося реактора и размера частиц на устойчивость фронта горения. Эксперименты проводили в кварцевом вращающемся реакторе диаметром 66 мм. В качестве горючего материала использовали смесь из древесного угля (30%), и крошки шамотного кирпича (70%). Средний размер частиц составлял: 2.5; 4.0; 6.0 и 8.5 мм. Удельный расход окислителя (воздуха) в экспериментах был $680 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$. Частота вращение реактора составляла 12 об/мин, угол наклона реактора варьировали от 30 до 75°. Во время проведения эксперимента проводили фото- и видеосъемку, а так же измеряли ширину фронта горения и длину образовавшихся прогаров.

На начальном этапе эксперимента при вращении реактора формировался плоский фронт горения, затем вращение реактора прекращали, и наблюдали возникновение и развитие прогара. Включали вращение реактора, когда величина прогара становилась сопоставима с его диаметром. После этого дальнейшее развитие прогара не наблюдалось и со временем происходило выравнивание фронта горения за счет перемешивания материала.

Возникновение прогара в неподвижном наклонном реакторе всегда происходило вдоль его верхней стенки. Это обусловлено разницей гидродинамического сопротивления вдоль верхней и нижней стенок реактора, которая определяется разностью высот засыпки у стенок относительно фронта горения. Очевидно, что разница высот пористого слоя и гидродинамического сопротивления вдоль верхней и нижней стенок реактора будет тем больше, чем меньше угол наклона реактора и размер используемых частиц.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при небольших углах наклона (30-45°) прогар развивается с большой скоростью и достигает 6-8 см в высоту и его ликвидация происходит достаточно быстро. При больших углах наклона (60-75°) прогар развивается долго и достигает не больше 2-4 см в высоту и его ликвидация занимает более длительное время, чем при меньших углах наклона.

Образованию прогара способствуют малые размеры частиц. На скорость ликвидации прогара влияние размера частиц не существенно.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №16-33-00776 мол_а.

ПОЛУЧЕНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlN СПЕКАНИЕМ В ДИНАМИЧЕСКОМ ВАКУУМЕ

Кондаков А.А., Студеникин И.А., Линде А.В., Кондакова Н.А., Грачев В.В.
*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия*
Email: kondakov@ism.ac.ru

Тройное соединение Ti_2AlN принадлежит к семейству МАХ-фаз с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (обычно $n = 1-3$), где М – переходный металл, А – чаще всего, элемент из IIIА и IVA групп периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева, Х – углерод или азот [1]. Повышенное внимание многочисленных групп исследователей на протяжении последних двух десятилетий к изучению МАХ-фаз объясняется уникальной комбинацией их свойств, они сочетают в себе достоинства металлов и керамики одновременно [2,3]. Материалы на основе Ti_2AlN обладают высокой электро- и теплопроводностью, высоким модулем упругости, низкой плотностью, превосходной стойкостью к тепловому удару и легко подвергаются механической обработке, что делает их привлекательными для различных высокотемпературных применений [4].

Целью данной работы являлось получение однофазного (Ti_2AlN) продукта с использованием относительно простого метода - спекание в вакуумной печи различных смесей порошков. Проведенный анализ литературы не обнаружил использование этого метода для получения МАХ-фазы Ti_2AlN . Задача исследования состояла в определении режимов спекания, при которых получается продукт с максимальным содержанием МАХ-фазы Ti_2AlN . Дополнительной целью являлось определение возможности масштабирования процесса для получения значительных партий однофазного продукта Ti_2AlN (на примере образца массой 500 г).

Для исследования были выбраны следующие составы исходных смесей порошков: $Ti:AlN=2:1$ (далее состав №1), $TiAl:TiN=1:1$ (состав №2) и $Ti:Al:TiN=1:1:1$ (состав №3). Спекание проводилось в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ – 16/16 при температурах выдержки: 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, и 1500°C, давлении $5,8 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст. Время выдержки 60 минут. Фазовый состав продуктов реакционного спекания в динамическом вакууме определялся методом рентгенофазового анализа. Микроструктура изломов исследовалась методом растровой электронной микроскопии.

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса спекания в вакуумной печи была определена температура выдержки 1400°C, при которой в конечном продукте наблюдается максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN . Максимальное 100% содержание МАХ-фазы Ti_2AlN было получено для состава $Ti:Al:TiN=1:1:1$. На примере спекания засыпки массой 500 г и получения однофазного продукта Ti_2AlN была продемонстрирована принципиальная возможность масштабирования процесса спекания в динамическом вакууме и перспективность этого способа получения для промышленного освоения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-08-00714А.

1. *M. W. Barsoum*. The $M_{N+1}AX_N$ Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Solid St. Chem.* Vol. 28, pp. 201-281. 2000.
2. *M. Radovic, M. W. Barsoum*. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 2013, vol. 92, No.3, pp. 20-27.
3. *M. W. Barsoum*. MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides. Wiley, VCH, 2013.
4. *Lin Z., Zhuo M., Li M., Wang J., Zhou Y.* Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlN ceramic. – *Scripta Materialia*, 2007, Vol. 56, Issue 12, p. 1115–1118.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЭРОЗИИ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ ПЛАЗМОТРОНА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Литвякова А.И., Кузнецов В.Е., Субботин Д.И., Черепкова И.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alekslitva@yandex.ru

Генераторы низкотемпературной плотной плазмы (плазмотроны) нашли широкое применение в различных областях промышленности, таких как: получение ацетилена, газификация органических веществ, высокотемпературная обработка отходов [1]. Потoki плазмообразующего вещества отличаются высокой энтальпией и температурой, которые не могут быть достигнуты другими способами.

В качестве рабочей среды плазмохимических процессов может выступать практически любой газ. Условно плазмообразующие газы делят на: неокислительные, примерами которых могут служить N_2 , He, Ar, NH_3 и др., окислительные, например, CO_2 , H_2O , Cl_2 , HCl, воздух и др. Также в качестве рабочей среды можно использовать смеси газов.

Важнейшим узлом плазмотрона, который воспринимает тепловую нагрузку электрической дуги, являются электроды. В зависимости от плазмообразующих газов в качестве электродов используют иттрий, вольфрам, гафний, медь, алюминий, железо, а также их сплавы. Для газов, содержащих кислород, применяют сплавы на основе меди [2]. Медь имеет высокую теплопроводность, что обеспечивает эффективный отвод тепла от рабочей поверхности охлаждаемого электрода. Для увеличения температуры кипения и плавления часто применяют медные сплавы с компонентами, которые снижают интенсивность испарения материала электродов в процессе генерации плазмы. Например, такими веществами могут служить никель, хром, железо.

Работа посвящена исследованию материала электродов, использующихся в экспериментах в составе трехфазного плазмотрона переменного тока, мощностью 80-120 кВт, рабочий газ – воздух, метан [3]. Плазмотрон создавал воздушную плазму со среднemasсовой температурой до 3000K и термическим КПД более 95%. Уровень эрозии медного электрода составил $\approx 10^{-5}$ г/Кл. В ходе исследования выполнялось: элементный анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ и дифференциально-термический анализ продуктов эрозии. Установлен состав основных продуктов, среди которых оксид меди (I) и оксид меди (II), также нитрид меди (I) и карбонат меди (II).

1. *Rutberg Ph.G., Bratsev A.N., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Ufimtsev A.A., Shtengel S.V. Biomass and Bioenergy. 2011. V. 35, Is. 1. P. 495–504.*
2. *Виноградов С.Е., Кузнецов В.Е., Горынин И.В., Орыщенко А.С., Рутберг Ф.Г., Рыбин В.В., Сафронов А.А., Шекалов В.И., Ширяев В.Н. Вопросы материаловедения. 2006. Т.45, № 1. С. 1-7.*
3. *Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Popov S.D., Surov A.V., Subbotin D.I., Bratsev A.N. Conversion of methane by $CO_2 + H_2O + CH_4$ plasma // Applied Energy. – 2015. – Vol. 148. – P. 159 – 168.*

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Матвеева Н.А.^{1,2*}, Михеева Е.Ю.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: nataliematveeva1@gmail.com

Горение различных видов топлив до сих пор является основным источником энергии. Один из способов управления горением и предотвращения детонации – химическое ингибирование [1]. Метан и ацетилен широко используется в промышленности и технике. Изучение влияния потенциальных ингибиторов на процессы воспламенения и горения этих газов представляет интерес.

Данная работа посвящена исследованию поведения температуры при воспламенении стехиометрических горючих смесей метан/кислород, ацетилен/кислород с добавками потенциальных ингибиторов – тетрахлорметана (CCl_4) и трифторметана (CF_3H). Эксперименты проводились за отраженной ударной волной (ОУВ) на ударной трубе стандартной конструкции, оснащенной оптическими методами диагностики. Диапазон начальных условий $T_5=900-1700$ К, $p_5=3-5$ бар. Измерение давления проводилось с помощью скоростных пьезоэлектрических датчиков давления PSB113B. Задержки воспламенения регистрировались по данным датчиков давления и максимуму излучения радикала OH. Метод эмиссионно-абсорбционной спектроскопии (обобщенный метод обращения спектральных линий [2,3]) применялся в ИК области на длине волны 2,7 мкм (соответствующей колебательной полосе молекулы CO_2) для измерения температуры в зоне индукции до момента воспламенения, т.е. в диапазоне температур $T=900-1700$ К; и в видимой области на длине волны 589 нм (соответствующей резонансной D-линии натрия) для измерения температур в зоне горения после воспламенения для диапазона температур $T>2000$ К.

Экспериментально были получены температурные зависимости задержек воспламенения и временные профили температуры в зоне горения в зависимости от концентрации горючих смесей и наличия добавок. Установлено, что величина измеренной температуры в зоне горения не зависит от начальных параметров (P_5 , T_5). Выявлено ингибирующее влияние добавок CCl_4 и CF_3H в смесях ацетилен/кислород и промотирующее влияние этих же добавок в метанокислородных смесях. Измерения, проведенные в ИК области, показали, что в метанокислородных смесях с добавлением четыреххлористого углерода наблюдается заметный рост температуры в зоне индукции.

Результаты кинетического моделирования процесса воспламенения метанокислородных смесей с использованием механизма [4] хорошо согласуются с экспериментально полученными временами задержек воспламенения.

Экспериментально полученные профили температуры, могут быть использованы для развития детальных кинетических механизмов горения метана и ацетилена в присутствии потенциальных ингибиторов, что позволит существенно расширить представление о процессах воспламенения горючих смесей.

Эта работа поддержана грантом Российского научного фонда №14-19-00025.

1. J.W. Nastie, J. Res. Nat. Bur. Stand. 77A (1973) 733–754.
2. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. Изд. «МИР».Москва. – 1966
3. А. Eremin, E.Gurentsov, E.Mikheyeva. Combust Flame.162(2015) 207 – 215.
- 4.G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M.Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V.Lissianski, Z. Qin,http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

КИНЕТИКА И КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ВЧ ПЛАЗМЕ $\text{CHF}_3\text{-Ar}$

Моргунов А.В., Ефремов А.М., Мурин Д.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: morgunov.andrej92@mail.ru

Неравновесная низкотемпературная газоразрядная плазма фтор- и хлорсодержащих газов применяется в технологии изделий электронной техники при проведении процессов травления и очистки в тех случаях, когда жидкостные методы не обеспечивают требуемой чистоты, разрешения и воспроизводимости процесса. Одним из газов, который часто используется для проведения этих процессов, является CHF_3 . К сожалению, имеющиеся в литературе экспериментальные данные по спектрам излучения фреона R-23 крайне немногочисленны, а имеющиеся кинетические схемы либо имеют усеченный набор процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме либо используют устаревшие данные по константам скорости процессов. В проведенном исследовании была предпринята попытка восполнить данный информационный пробел, что в дальнейшем может облегчить выбор оптимального режима проведения технологических процессов.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование эмиссионных спектров излучения плазмы ВЧ разряда смеси $\text{CHF}_3\text{-Ar}$, а также моделирование физико-химических процессов в плазме.

Изучение плазмы ВЧ разряда смеси $\text{CHF}_3\text{-Ar}$ проводилось на установке плазмохимического травления Платран 100 ХТ (рабочее давление $10^4\text{-}10^1$ Тор, подводимая мощность до 1250 Вт, рабочая частота - 13,56 МГц, диапазон автоматического поддержания температуры пластины 20-300 °С). Спектральные измерения проводились с использованием монохроматора AvaSpec в диапазоне длин волн 200 -1000 нм, отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в плазмохимическом реакторе.

Моделирование плазмы проводилось при совместном решении: стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы, квазистационарных уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц, уравнения квазинейтральности для концентраций заряженных частиц и условия равенства плотностей их потоков на поверхность, ограничивающую зону плазмы. Константы скорости химических реакций рассчитывались по уравнению Аррениуса.

Величина E/N , обеспечивающая поддержание стационарной плазмы, определялась равенством скоростей образования и гибели электронов в приближении эффективного коэффициента диффузии. Выходными параметрами модели служили стационарные значения приведенной напряженности электрического поля, функции распределения электронов по энергиям, интегральные характеристики электронного газа, константы скоростей элементарных процессов, а также средние по объему плазмы концентрации частиц и плотности их потоков на поверхность, контактирующую с плазмой.

Исследование эмиссионных спектров плазмы смеси $\text{CHF}_3\text{-Ar}$ показало наличие в них излучения как атомарных, так и молекулярных компонентов. Так, в спектре присутствует большая группа линий атомарного фтора (620 - 850 нм), среди которых наиболее интенсивными являются 685.6 нм, 690.2 нм и 703.7 нм, а также четыре характерные линии атомов водорода H_α , H_β , H_γ и H_δ серии Бальмера с длинами волн 656.3 нм, 486.1 нм, 434.1 нм, 410.2 нм соответственно. Излучение углерода представлено линией 247.8 нм и полосами Свана, наиболее интенсивные из которых: 473.64 нм, 516.5 нм, 563.42 нм. Ar в спектре представлен группой линий в диапазоне 700 - 920 нм (750.38 нм, 794.8 нм, 801.47 нм, 811.5 нм, 912.3 нм и т.д.) К сожалению, излучение молекул H_2 (полосы альфа-системы Фулхера 575 – 625 нм) в спектрах излучения зафиксированы не были.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В СМЕСИ ФИФО/МЕТАНОЛ

Мочалова В.М.^{1,2}, Уткин А.В.^{1,2}, Торунев С.И.¹, Колдунов С.А.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: roxete20000@hotmail.com

В жидких взрывчатых веществах детонационные волны распространяются как в стационарном, так и в неустойчивом, пульсирующем режиме. При этом следует различать потерю устойчивости одномерного течения, реализующегося при отсутствии влияния границ (пульсирующий детонационный фронт), и неустойчивость на краю заряда (волны срыва реакции). Оба вида неустойчивости обусловлены одними и теми же причинами: взаимным влиянием динамики течения и скорости химической реакции друг на друга. Поэтому может показаться естественным, что детонационный фронт должен быть либо устойчивым, либо пульсации фронта и волны срыва реакции должны проявляться одновременно. Целью данной работы является доказательство того, что в действительности, взаимосвязь этих двух видов проявления неустойчивости не является строго детерминированной.

В данной работе с использованием лазерного интерферометра VISAR и скоростного фоторегистратора было проведено исследование структуры детонационных волн в бис-(2-фтор-2,2-динитротрил)-формаль (ФИФО) и его смеси с метанолом. Показано, что в ФИФО детонационный фронт является пульсирующим. Согласно общепринятым представлениям, наряду с неустойчивостью детонационного фронта в ФИФО должны наблюдаться и волны срыва реакции. Однако течение на краю заряда является гладким, без каких-либо признаков существования волн срыва реакции. ФИФО, таким образом, является примером жидкого ВВ, в котором, при отчетливо выраженной ячеистой структуре фронта, волны срыва реакции на краю заряда отсутствуют. Разбавление ФИФО метанолом приводит к качественному изменению характера течения в детонационных волнах смеси. При изменении концентрации метанола в интервале 10 – 20% пульсации детонационного фронта исчезают, при этом на краю заряда появляются волны срыва реакции. Дальнейшее увеличение концентрации инертного разбавителя вплоть до критической, равной 32%, приводит к неустойчивости детонационного фронта при сохранении волн срыва реакции.

При разбавлении ФИФО инертным разбавителем метанолом начальная скорость химической реакции смеси уменьшается, и появление волн срыва реакции представляется достаточно очевидным. Невероятно выглядит факт стабилизации детонационного фронта в определенном интервале концентраций метанола. Тем не менее, это явление находит объяснение, если допустить возможность реакции ВВ непосредственно во фронте волны сжатия. При добавлении метанола начальная скорость реакции, а следовательно, и количество прореагировавшего во фронте ВВ, уменьшается, и быстрая стадия реакции перемещается в зону реакции. Это приводит к увеличению градиента скорости за ударным скачком, что стабилизирует течение. Стоит также отметить, что критерии потери устойчивости детонационного фронта в этом случае перестают быть справедливыми, поскольку они получены без учета реакции во фронте. Полученные результаты показывают, таким образом, что волны срыва реакции и неустойчивость одномерного детонационного фронта проявляются, в общем случае, независимо друг от друга.

Появление волн срыва реакции при концентрации метанола более 10% приводит к изменению природы критического диаметра детонации, который начинает определяться периодом индукции теплового взрыва на краю заряда, а не временем реакции в детонационной волне, как это имеет место в устойчивых детонационных волнах. Результатом этого является различный характер зависимости критического диаметра и времени реакции от концентрации разбавителя, что также было показано в данной работе.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-03-07830-а.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ ДИБОРИДА АЛЮМИНИЯ

Папырин П.В., Берников В.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: ctpelok91@gmail.com

Применение металлсодержащих твёрдых ракетных топлив, а так же порошкообразных металлов как горючих является одним из перспективных направлений развития ракетных топлив. Экспериментальная отработка таких топлив сопряжена с рядом технических и экономических проблем. Для снижения затрат на экспериментальную отработку, необходимо создание численной модели горения частиц металла в потоке воздуха.

В ходе исследования авторы разработали физико-математическую модель воспламенения и горения частиц диборида алюминия в воздухе, создали программу для ЭВМ, позволяющую, на основе разработанной модели, определять состояние системы в тот или иной момент времени. Авторами проведён расчёт скорости частицы и её времени пребывания в камере сгорания модельного РПД при различных начальных условиях. Оценено влияние дисперсности частиц на рабочий процесс. Проведено сравнение с данными экспериментов.

Таким образом, авторами разработана численная модель горения частиц диборида алюминия в потоке воздуха, проведено сравнение результатов, полученных с помощью разработанной модели, с экспериментом. Сделаны выводы о целесообразности использования разработанной модели при планировании и подготовке эксперимента.

ГАЗИФИКАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Зайченко А.Ю., Жирнов А.А., Подлесный Д.Н., Цветков М.В., Салганская М.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: dim1990@mail.ru

Газификаторы плотного слоя, работающие в режиме фильтрационного горения со сверхadiaбатическими разогревами позволяют перерабатывать высокзолные и высоковлажные виды топлива с высокой экологической чистотой и высоким КПД процесса [1]. Однако к недостаткам газификаторов такого типа следует отнести их относительно низкую удельную производительность. Существует несколько способов увеличения производительности. Один из способов – увеличение расхода окислителя, но этот способ имеет ограничение, связанное с нарушением плотного слоя шихты при больших расходах окислителя (образование псевдооживленного слоя) [2]. Другой способ – увеличение поверхности реагирования топлива за счет уменьшения размера его частиц.

Ранее была показана возможность подачи высокодисперсного топлива в реактор-газификатор плотного слоя на простейшем модельном топливе (измельченный древесный уголь) [3]. В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование воздушной и паровоздушной газификации реального топлива – каменного угля марок К и КС ООО «Распадская угольная компания». Лабораторные исследования проводились в вертикальном шахтном реакторе непрерывного действия, диаметром 66 мм и длиной 400 мм. Объем реактора был заполнен инертным материалом. Эксперименты проводились на измельченном топливе фракции 100-160 мкм.

Инициирование процесса горения осуществлялось путем первоначальной загрузки в реактор запальной смеси, разогретой до 800°C, после чего производилась подача газообразного окислителя и пылевидного топлива. Транспортировка пылевидного топлива в объем реактора осуществлялась потоком газообразного окислителя.

В ходе экспериментальных исследований была апробирована методика подачи пылевидного топлива непосредственно в реактор плотного слоя. Определены основные закономерности газификации каменноугольной пыли – массовые расходы топлива, температурные распределения по длине реактора и состав газообразных продуктов.

1. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах. Известия Академии наук. Серия химическая. 2011 г., № 7, с. 21-37.

2. Кислов В.М., Глазов С.В., Земскова С.И. Пределы устойчивости слоя частиц при фильтрационном горении // Материалы юбилейной научной конференции «Химическая физика вчера, сегодня, завтра», 12-14 октября 2011, Москва, с. 67.

3. Жаворонков А.И., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А. Фильтрационное горение высокодисперсного топлива в реакторе-газификаторе плотного слоя // XXI Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых ученых, 26 марта - 2 апреля, 2015, г. Омск.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-50042-мол_нр).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

Дудин С.В., Сосиков В.А., Торунов С.И., Шутов А.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: vaso@icp.ac.ru

Цилиндрическая детонационная волна имеет широкое применение как для фундаментальных исследований в физике высоких давлений [1-2], так и при решении практических задач. В различного типа электродинамических устройствах [3], в импульсных генераторах высокого давления [4], в кумулятивных устройствах [5], в специальных зарядах при взрывных работах [6-7] используется цилиндрическая или коническая детонационная волна.

При формировании цилиндрической детонационной волны методом многоточечного инициирования впервые были обнаружены интересные особенности газодинамического течения продуктов детонации. Эти особенности заставляют более подробно рассмотреть динамику формирования детонационных волн и течение продуктов детонации. Они заключаются в том, что за детонационной волной формируется сложная система ударных волн, имеющая ячеистую структуру. Эта структура сохраняется в течение всего времени схождения детонационной волны, т.е. более 10 мкс. В точках сопряжения соседних детонационных волн должна образовываться трехволновая маховская конфигурация, что должно вести к выравниванию. Регистрация паромеров осуществлялась сверхскоростной камерой с временем экспозиции 10 нс.

Методом щелевой фоторегистрации измерена скорость схождения цилиндрической волны.

Проведено компьютерное моделирование процесса формирования и схождения цилиндрической детонационной волны. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. Зельдович Я.Б., *Сходящаяся цилиндрическая детонационная волна*, ЖЭТФ, 36, №3, 782, 1959 г.
2. *Физика взрыва*, ред. Станюковича К.П., Наука, Москва 1973 г.
3. Г.Кнопфель, *Сверхсильные импульсные магнитные поля*, Мир, Москва, 1972 г.
4. D. Nikolaev, V. Ternovoi, V. Kim, A. Shutov, *Plane shock compression generators, utilizing convergence of conical shock waves*, *Journal of Physics: Conference Series* 500 (2014) 142026doi:10.1088/1742-6596/500/14/142026
5. Ю.А.Тришин, *Физика кумулятивных процессов*, монография, Новосибирск, 2005 г.
6. Патент РФ №2498200 *Иницирующие устройства для подрывных зарядов*
7. Патент РФ №2451895 *Устройство для формирования взрывной волны*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННОГО ПРОЦЕССА СВС В СЛОЕВОЙ СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}/\text{Ti}+\text{Al}$

Студеникин И.А., Линде А.В., Кондаков А.А., Грачев В.В., Мержанов А.Г.
*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия*
E-mail: studenikin@ism.ac.ru

В работе [1] А.Г. Мержановым было обращено внимание на возможность управления процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с помощью, так называемых, термически сопряженных реакций, позволяющих проводить послойные процессы протекания реакций в низкокалорийных системах, не способных к самостоятельному распространению фронта реакции. Была предложена простейшая модель таких реакций, состоящая из двух слоев разного состава, и было предсказано протекание процессов в двух предельных режимах в зависимости от соотношения масс слоев. В режиме с отставанием акцепторного фронта от донорного низкокалорийная шихта не успевает прогреться настолько, чтобы ее фронт реакции распространялся сопряженно с ведущим фронтом высококалорийной шихты. А в сопряженном режиме низкокалорийная шихта успевает прогреться от ведущего фронта горения, образуя единую структуру из двух фронтов, один из которых является самораспространяющимся, а другой – сопряженным.

Целью данной работы было экспериментальное изучение СВС при помощи термопарных измерений и видеосъемки для того, чтобы определить режим протекания термически сопряженных процессов.

В качестве донорной была выбрана высокоэкзотермическая система на основе железоалюминиевого термита, разбавленная 20 масс.% MgO : $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + 1,3603\text{MgO} \rightarrow \text{Al}_2\text{MgO}_4 + 0,36 \text{MgO} + 2\text{Fe}$, $T_{\text{ад}}=2345\text{K}$.

В качестве акцепторной была выбрана система $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$, $T_{\text{ад}}=1518\text{K}$, самостоятельно без подогрева либо активации не горящей.

Модельная трёхслойная композиция состояла из акцепторного слоя, помещённого между двумя донорными слоями, зажатыми стальными пластинами. Соотношение между слоями выражалась через коэффициент α – мольную долю донора в слоевой системе донор-акцептор-донор. Было приготовлено три модельных слоевых композиций с различным α : 0,13, 0,26, 0,34. Сжигание проводилось в аргоне при атмосферном давлении.

Фронт горения в доноре был плоским. В акцепторе форма фронта была арочной. Скорости фронтов во всех слоях были почти равны. Режим протекания сопряжённого процесса был переходным между идеальным сопряжением и режимом химической печи.

Основные результаты:

1. Впервые проведена экспериментальная диагностика чисто термически сопряженного процесса на примере системы $\text{Ti}+\text{Al}$ (акцептор) и $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ (донор).
2. Экспериментально измеренные температуры в донорном и акцепторном слоях хорошо согласуются с результатами термодинамических расчетов.
3. Высокая полнота реакции в акцепторном слое с образованием TiAl продемонстрировала эффективность использования термически сопряженных процессов для получения ценных продуктов в режиме горения.

Ссылки:

1. *Мержанов А.Г.*, «Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», ДАН 433 (5) 2010, с. 1–4.

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Загнитко А.В., Каникевич А.В., Федин Д.Ю.
НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: zagnitko_av@nrcki.ru

Разработан типоразмерный ряд сетевых инфракрасных газоанализаторов для измерения объемной концентрации метана $C = 1 - 100$ %об с временным откликом $\tau_{90} < 3$ с и со скоростью отбора метановоздушной смеси до $600 \text{ см}^3/\text{с}$ при температуре от -80 до 60°C . Величина τ_{90} определяется как время, необходимое для регистрации объемной концентрации углекислого газа на уровне 90% от ее конечного значения после быстрого изменения C .

Для регистрации метана используется сертифицированный и быстродействующий инфракрасно-оптический сенсор из семейства МРЕХ-ОПТОСЕНС с отверстиями в корпусе для поступления анализируемого газа в чувствительную зону газовой кюветы и выхода из нее. Конвективный перенос молекул CH_4 в газовую кювету создается с помощью вентилятора, установленного перед сенсором. При этом на входе в устройство поток анализируемого газа пропускается через аэрозольный фильтр для защиты сенсора от попадания дисперсной фазы. На выходе, также, расположен аэрозольный фильтр. Для нагревания газовой смеси с температурой менее -40°C используется цилиндрическая электропечь. Температура газа внутри и снаружи газоанализатора измеряется с помощью двух термомпар.

Конструкция газоанализаторов, система регистрации и передачи их показаний предусматривает возможность одновременного опроса и обработки данных более 50 шт. одновременно работающих инфракрасно-оптических устройств для мониторинга концентрации и температуры метановоздушных смесей. При этом микропроцессор типа ARM M3 выдает данные через протокол TCP/IP в режиме клиент с периодом одновременного опроса и регистрации показаний всех газоанализаторов одна секунда. В связи с потенциальной опасностью горючей смеси собранная информация непрерывно передается на защищенный пункт анализа по оптоволоконной линии длиной от 500 до 5000 м с сетевым интерфейсом 100 Мбит Ethernet. Разработанное программное обеспечение позволяет сохранять полученные данные и отображать их на экране компьютера в реальном масштабе времени в виде таблиц и графиков. Визуализация положения каждого газоанализатора на местности осуществляется автоматически с помощью системы ГЛОНАСС-GPS.

Разработанная быстродействующая система инфракрасных газоанализаторов в течение года успешно использовалась для одновременного измерения объемной концентрации и температуры турбулентных смесей метана и воздуха на газопроводах, а также при изучении кинетики образования турбулентных углеводородных смесей объемом до 10^6 м^3 в атмосфере.

Разработка представляет интерес для детектирования внезапных метановоздушных выбросов в шахтах и при разгерметизации резервуаров хранения метана и сжиженного природного газа (СПГ), а также для изучения кинетики образования метановоздушных облаков в атмосфере, которые при $C \approx 5-15$ %об. являются потенциально горючими. Созданная система быстродействующих, низкотемпературных газоанализаторов может быть использована для удаленного до 10 км мониторинга взрывоопасных смесей углеводородов и воздуха на северных месторождениях нефтегазовой промышленности. Российских и Европейских аналогов созданной системы газоанализаторов в настоящее время нет.

ПЛАВКОСТЬ ЗОЛЫ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ КАК ОГРАНИЧИВАЮЩИЙ ФАКТОР ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Фрейман В.М.¹, Цветков М.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: TsvetkovMV@gmail.com

Известно, что повышение производительности реактора фильтрационного горения может быть достигнуто с помощью увеличения расхода окислителя и температуры проведения процесса. Однако рост температуры может привести к сплавлению зольного остатка и закупорке реактора. Поэтому для предотвращения нежелательных или аварийных ситуаций необходимо иметь сведения о химическом составе и температурах плавления компонентов золы используемого топлива.

В работе определен химический состав золы твердых топлив: каменного и бурого углей, горючего сланца, торфа и луги семян подсолнечника. Исследована плавкость золы данных топлив при газификации в режиме фильтрационного горения, и определены способы предотвращения спекания золы с инертным материалом в реакторе.

Проанализированы фазовые диаграммы K_2O-SiO_2 и Na_2O-SiO_2 , которые указали на существование нескольких точек эвтектики с температурой плавления порядка 700-800°C, что необходимо учитывать, поскольку в режиме фильтрационного горения достигаются температуры порядка 1000–1300°C.

При фильтрационном горении может происходить агрегирование (спекание) частиц инертного материала под действием расплавленной золы, кроме того, расплавленные компоненты золы прикрепляются к стенкам реактора, в результате чего нарушается стационарный режим фильтрационного горения. Показано, что добавки оксида кремния способствует снижению прочности спекания инертных частиц, что приводит к увеличению верхнего температурного предела использования топлива.

Анализ образцов золы твердых топлив производили на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25. Результаты элементного анализа пересчитывали на высшие оксиды, шлакуемость золы вычисляли по формуле:

$$R = (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$$

Зола каменного угля относится к низкой степени шлакуемости, так как $R_{к.у.} = 0,07 < 0,6$, в то время как зола бурого угля уже имеет средний уровень шлакуемости, $R_{б.у.} = 1,07$, а $0,6 < 1,07 < 2,0$. Это объясняется более высоким содержанием серы и железа в зольном остатке бурого угля по сравнению с каменным углем. Зола торфа, согласно нашим расчётам, принадлежит к группе с высокой степенью шлакуемости, $R_т. = 2,07$, а $2,0 < 2,07 < 2,6$.

Данная формула не подходит для вычисления степени шлакуемости горючего сланца, так как обычно горючий сланец плавится при температурах от 1400°C. Самый высокий показатель степени шлакуемости имеет зола луги семян, $R_л. = 11,04$, что является следствием большого количества оксида калия в золе.

О ВОЗМОЖНЫХ ПУТЯХ СНИЖЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТРИФУРОКСАНА ПРИ СОХРАНЕНИИ ИХ ПРИЕМЛЕМОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Халдеев Е.В., Баранов С.Н., Вахмистров С.А., Пронин Д.А., Пятойкина А.И.,
Мильченко Д.В., Сустаева Ю.М., Шевлягин О.В.

Институт экспериментальной газодинамики и физики взрыва, Саров, Россия

E-mail: ev.haldeev@mail.ru

Бензотрифуроксан (БТФ) известен как ВВ, обладающее высокой энергоемкостью, скоростью и давлением детонации [1, 2]. По скорости детонации, теплоте взрыва, метательной способности и показателям термической стойкости он близок к гексогену [2]. Основной отличительной чертой и потенциальным достоинством БТФ являются малые критические параметры детонации [2 - 5]. Так, критический диаметр детонации $d_{кр}$ высокоплотных зарядов из БТФ (без жёсткой оболочки), в зависимости от технологии получения БТФ, может составлять 0,06 - 0,30 мм [2], а критическое сечение детонирующего слоя¹ $S_{кр} - (0,02 - 0,05) \times 3 \text{ мм}^2$ [3].

Главным ограничением для широкого практического использования БТФ и составов на его основе является высокая интенсивность развития процесса горения и склонность перехода его горения во взрыв, что снижает требуемый уровень безопасности изделий, его использования на всех этапах жизненного цикла.

Пластификация ВВ полимером является одним из наиболее известных способов снижения интенсивности развития процесса горения ВВ. Так, например, горение пластифицированного тэна ($S_{кр} \leq 0,5 \times 1,2 \text{ мм}^2$) не переходит во взрыв при горении заряда со щелевым зазором 0,5 мм в манометрической бомбе до давлений 60 МПа [6], тогда как при горении зарядов из прессованного тэна без зазоров происходит взрывчатое превращение, вплоть до детонации [7]. Добиться снижения интенсивности развития процесса горения также можно путем добавления к исходному ВВ более термически стабильного энергетического компонента [6].

В настоящей работе опробованы оба вышеуказанных способа снижения интенсивности развития процесса горения ВВ на основе БТФ. При этом ставилась цель сохранения приемлемой детонационной способности исследованных ВВ.

Показано, что все исследованные ВВ не переходят во взрыв при горении зарядов со щелевым зазором 0,5 мм в манометрической бомбе до давлений 60 МПа.

По интенсивности развития процесса горения пластичные ВВ на основе БТФ с разными типами связующих заметно различаются. Скорость нарастания давления при горении пластичного ВВ на основе БТФ с углеводородным связующим значительно меньше по сравнению с пластичным ВВ на основе БТФ с кремнийорганическим связующим, хотя способность к воспламенению углеводородного связующего существенно выше, чем кремнийорганического. Пластифицированные ВВ на основе БТФ имеют малые критические сечения детонации², на уровне $S_{кр} = (0,3 - 0,5) \times 1,2 \text{ мм}^2$.

Добавка к БТФ термостойких ВВ, таких как триаминотринитробензол (ТАТБ) и гексанитростильбен (ГНС) закономерно приводит к увеличению критических параметров детонации. Тем не менее, такой способ снижения интенсивности развития процесса горения ВВ на основе БТФ имеет перспективы в плане разработки смесевых ВВ с критическими параметрами детонации не хуже, чем у гексогена. Представляет интерес также сочетание двух указанных способов снижения интенсивности развития процесса горения ВВ на основе БТФ. Так, например, на основе композиции БТФ+ТАТБ получено пластичное ВВ с критическим сечением детонации в 3 раза меньшим, чем у пластифицированного гексогена с тем же связующим.

¹Скр определено на прямолинейном канале сублимированного ВВ.

²Скр определено на каналах с поворотами под углом 90°.

СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ РАЗРЯДА ФРЕОНА R-12 ПРИ ТРАВЛЕНИИ МЕДИ

Шабдаров С.С., Дунаев А.В., Мурын Д.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: serguny93@mail.ru

Технологические процессы с использованием неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы играют важнейшую роль в изготовлении изделий микро- и нанoeлектроники при очистке поверхности полупроводниковых пластин, нанесении функциональных слоев и их размерном травлении. В данной работе для травления меди в качестве плазмообразующей среды был использован фреон R-12 – CCl_2F_2 . Фреон R-12 (или дифтордихлорметан) – бесцветный газ, без запаха. Фреон очень инертен в химическом отношении, поэтому он не горит на воздухе, невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем. Фреон R-12 играет важную роль в промышленности плазменного травления, так как может легко диссоциировать на химически активные радикалы Cl и F. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая необходимые для процесса технологические параметры.

Целью данной работы являлось изучение спектров излучения плазмы фреона R-12 при травлении меди, идентификация основных излучающих компонентов и установление взаимосвязи между интенсивностями излучения и концентрациями частиц

Для исследования использовалась установка “Платран-100ХТ”. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 200 $\text{см}^3/\text{мин}$. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. Образцы исследуемого металла вырезались из медного листа марки М1М (12×600×1500). На выходе получались пластинки квадратной формы со стороной ~ 1см (площадь образца ~ 1 см^2). Эмиссионные измерения были реализованы непосредственно с использованием плазмохимического реактора с помощью спектрометров AvaSpec–2048–2 и AvaSpec–3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ.

Эксперименты показали, что излучение ВЧ плазмы фреона R-12 при травлении меди представлено атомарными и молекулярными компонентами. Наиболее интенсивными и стабильно проявляющимися во всем исследованном диапазоне параметров ВЧ разряда являются линии Cu (325.2, 327.7, 333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм), C (247.9, 296.14 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Продукты травления CuCl (433.32, 435.39 нм) нами были так же определены, однако их не удалось проанализировать вследствие слабой интенсивности.

Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются атомарные линии Cu (333.83, 353.08 нм), Cl (452.67 нм) и полоса CCl (277.78 нм). Для данных линий и полос были построены и проанализированы зависимости интенсивности излучения от состава.

Было показано, что при мощностях смещения 150 и 300 Вт интенсивности излучения линий меди возрастают с увеличением вкладываемой мощности. Это связано с тем, что с увеличением мощности растет концентрация электронов и, следовательно, скорость процессов диссоциации молекулы фреона R-12 под действием электронного удара, что приводит к росту концентрации активных частиц и, в свою очередь, способствует повышению скорости травления и росту концентрации частиц меди в плазме.

При отсутствии смещения на подложкодержателе с ростом давления газа интенсивности излучения линий меди быстро снижаются, что подтверждает предположение о доминировании процессов ионно-стимулированной десорбции продуктов травления и/или разрушения пассивирующей пленки.

Было выяснено, что увеличение температуры приводит к незначительному возрастанию интенсивности излучения выбранных компонентов.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА И САЖИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Щербаков А.В., Щербаков В.А.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

E-mail: ismandrew@ism.ac.ru

Изучение механизмов реакций в гетерогенных конденсированных системах является актуальной задачей фундаментальной науки. Эффективным методом изучения макрокинетики быстропотекающего высокотемпературного взаимодействия в смесях порошков является электротепловой взрыв (ЭТВ). Суть метода заключается в контролируемом нагреве исследуемого образца, спрессованного из смеси порошков металлов и неметаллов, электрическим током. При скорости нагрева выше критической образец воспламеняется и происходит полное превращение реагентов в продукты реакции.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей и механизмов взаимодействия в смеси титана с сажей в ходе ЭТВ под давлением. Эксперименты проводили на цилиндрических образцах, спрессованных из стехиометрической смеси титана (марки ПТМ) и сажи (марки П-804Т). Исходный образец помещали в инертную дисперсную среду из порошка диоксида кремния и прикладывали осевую нагрузку для уменьшения электрического сопротивления и предотвращения разрушения образца примесными газами, выделяющимися в ходе экзотермического взаимодействия. В ходе ЭТВ измеряли температуру образца и электрические параметры процесса (электрический ток и напряжение на образце).

В работе изучено влияние скорости электрического нагрева на закономерности ЭТВ и формирование микроструктуры продуктов реакции. Показано, что увеличение скорости нагрева смеси титана и сажи приводит к уменьшению времени предвзрывного разогрева, температуры воспламенения и увеличению максимальной температуры теплового взрыва.

Установлено, что на стадии предвзрывного разогрева происходит значительное (на порядок) уменьшение электросопротивления образца, связанное с электрическим пробоем оксидных пленок и образованием конечного продукта. При этом происходит увеличение электрической мощности нагрева, что приводит к нелинейному росту температуры образца.

Отметим, что давление оказывает существенное влияние на формирование площади контакта между частицами реагентов. Установлено, что в условиях сжатия образца происходит вдавливание частиц сажи в поверхностный слой частиц титана. В результате происходит уменьшение расстояния и увеличение площади контакта между частицами. Последнее обеспечивает увеличение мощности химического тепловыделения на ранней стадии взаимодействия и уменьшение температуры воспламенения.

Микроструктурный анализ показал, что на стадии предвзрывного разогрева на поверхности частиц титана образуются слои карбида титана (TiC), сформировавшиеся по механизму реакционной диффузии. На стадии теплового взрыва электросопротивление образца уменьшается незначительно. Это обусловлено тем, что слой конечного продукта препятствует растеканию жидкой фазы, образовавшейся при плавлении титана.

Сопоставление тепловых и электрических параметров позволяет диагностировать режимы теплового взрыва в гетерогенных системах. Показано, что критерием теплового взрыва является одновременное увеличение электрического тока и температуры образца на стадии теплового взрыва.

СКОРОСТЬ ЗВУКА В УДАРНОСЖАТЫХ ОБРАЗЦАХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОЙ СМЕСИ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

Якушев В.В.¹, Уткин А.В.¹, Долгобородов А.Ю.², Ананьев С.Ю.², Жуков А.Н.¹

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

²*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

E-mail: yakushev@icp.ac.ru

С использованием метода догоняющей разгрузки [1] экспериментально определена скорость звука за фронтом ударной волны в образцах из эквиатомной смеси нанопорошков никеля и алюминия (средние размеры частиц 80 и 100 нм) при давлениях 10 и 30 ГПа. Образцы изготавливались прессованием таблеток диаметром 30-40 мм и толщиной 3-6 мм, пористость таблеток 25%. Нагружение образцов осуществлялось алюминиевыми ударниками, разогнанными продуктами взрыва до скоростей 1.4 и 3.3 км/с. Регистрация профилей скорости движения границы образец – водяное окно проводилась с использованием лазерного интерферометра VISAR. Для анализа экспериментальных данных построены уравнения состояния исходной смеси Al+Ni и алюминид никеля NiAl, образующегося в результате ударно-индуцированной реакции при прохождении по образцу ударной волны. Из уравнений состояния определена ударная адиабата смеси Al+Ni, а также рассчитаны энтропии разгрузки для двух крайних случаев: отсутствие реакции Al+Ni и ее полное прохождение. На основании расчетных данных определена скорость звука за фронтом ударной волны в нереагирующих и полностью реагирующих смесях.

Показано, что экспериментальная зависимость скорости звука от давления проходит приблизительно на 22% выше зависимости, рассчитанной для случая нереагирующей смеси, и существенно выше (более чем в два раза) в случае расчета для полностью прореагировавшей смеси. Полученные результаты позволяют предположить, что в субмикросекундном диапазоне времен глубина протекания реакции образования NiAl незначительна. С целью получения более достоверных данных планируется проведение аналогичных экспериментов с образцами из NiAl.

1. Методы исследования свойств материалов при интенсивных динамических нагрузках. / Под ред. М.В. Жерноклетова. - Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. 403 с.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
КАТАЛИЗ**

МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОК В ХИМИИ И БИОЛОГИИ: РЕШАЮЩИЙ ВКЛАД СЕМЕНОВСКОЙ ШКОЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Лихтенштейн Г.И.

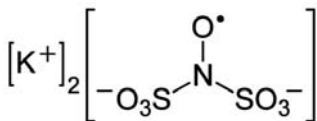
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
Департамент химии Университета им. Бен Гуриона, Беэр-Шева, Израиль
E-mail: gertz@bgu.ac.il

Известно, что существуют параллели и тонкие невидимые связи между наукой и искусством. Обе эти высшие сферы человеческой деятельности гармонически сочетают профессиональное мастерство и творческий порыв. Так французский композитор Морис Равель в своем знаменитом «Балеро» аллегорически отобразил процесс рождения открытия. В начале появляется музыкальный звук, такой слабый, что утопает в окружающих шумах. В этот момент звук повторяется с новой силой и новым оттенком. Потом еще и еще, и заканчивается мощным звучанием симфонического оркестра.

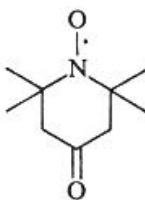
Подобно этому первые публикации по синтезу и применению нового класса соединений, нитроксильных радикалов, вызвали скептицизм и даже жесткую критику со стороны квалифицированной научной общественности. Но вскоре все больше и больше молодых ученых присоединялись к этому направлению и число соответствующих публикаций по Семеновской экспоненте. В настоящее время нитроксильные радикалы «широко распростили свои руки во многих прикладных и теоретических областях химии, физики и биологии и в особенности в биомедицине, медицине и создании новых магнитных материалов».

Настоящий обзор посвящен подходу, основанному на модификации молекулярных объектов определенными соединениями с последующим исследованием соответствующей физической техникой, и в первую очередь одному из наиболее ярких применений нитроксилосов – методу спиновых меток и зондов.

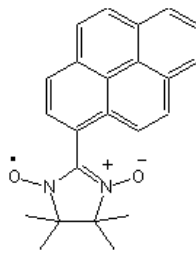
Путь в тысячи километров начинается с первого шага, и этот шаг был сделан более 170 лет назад французским химиком Эдмундом Фреми [1]. Ученый синтезировал первый нитроксил «соль Фреми» (I), обладающий высокой химической стабильностью.



I



II



III

Следующий шаг принципиальный был сделан только через 115 лет, когда в Горьковском университете в группе академика Г.А. Разуваева был синтезирован первый нитроксил II, несущий химически активную карбонильную группу [2].

На основании этой работы в Институте химической физики АН СССР (ИХФ) профессор М.Б. Нейман выдвинул идею возможности химической реакции радикала без затрагивания свободной валентности. Эта идея полностью противоречила общепринятой концепции, согласно которой именно радикальная часть соединения является наиболее реакционно способной, и, следовательно, вызвала резкую критику.

Тем не менее, уже в 1962 ведущий международный научный журнал NATURE опубликовал статью М.Б. Неймана, Э.Г. Розанцева, Ю.Г. Мамедовой под заглавием "Free

Radical Reactions Involving no Unpaired Electrons" [2]. Параллельно в ИХФ А.Л. Бучаченко и С.С. Троицкая продемонстрировали чувствительность спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от молекулярной динамики среды [3], а аспирант Г.И. Лихтенштейн показал ингибиторный эффект нитроксидов в реакции радикальной полимеризации, связанный с их ролью в качестве ловушек свободных радикалов. Эти работы генерировали бурное международное развитие химии и физики нитроксильных радикалов. Успехи в этой области послужили основой многочисленных применений этих уникальных соединений, в первую очередь в методе нитроксильных меток и зондов. Ниже представлены фотографии ученых, упомянутых в тексте.



Э. Фреми



Г.А. Разуваев



М.Б. Нейман



Справо налево: академик Н.Н. Семенов, профессора Э.Г. Розанцев, А.Л. Бучаченко и Г.И. Лихтенштейн

Уникальным свойством нитроксильных радикалов является возможность получать спектры и другие параметры электронного парамагнитного резонанса крайне чувствительные к их подвижности (рисунок 1), микровязкости, полярности, кислотности, аэробности, редокспотенциалу и другим свойствам окружающей среды.

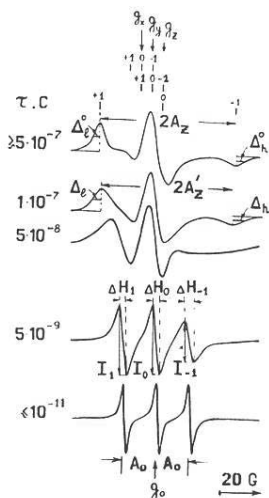


Рисунок 1. Спектры ЭПР нитроксидов в 3см диапазоне в зависимости от времени корреляции, характеризующего подвижность соединения.

Возможности нитроксильных радикалов, ковалентно присоединенных к белкам, в изучении конформационных переходов был впервые продемонстрирован в блестящих работах профессора Н. МакКоннела в 1967 г [4]. Спектры ЭПР спин-меченого гемоглобина четко фиксировали движение субъединиц белка, вызванного кооперативным связыванием кислорода (межглобулярный эффект). Возможность использования спиновых и флуоресцентных меток для регистрации конформационных переходов в белках была продемонстрирована в 1968 году в группе Г.И. Лихтенштейна на примере сывороточного альбумина [5]. В этой группе в 1972г. была показана способность субстрата вызывать конформационные волны в белках на примере фермента лизоцима (трансглобулярный эффект) [6].

Другие направления, инициированные в группе Г.И. Лихтенштейна, были связаны с исследованием строения и молекулярной динамики биологических молекул прежде всего белков и биологических мембран.

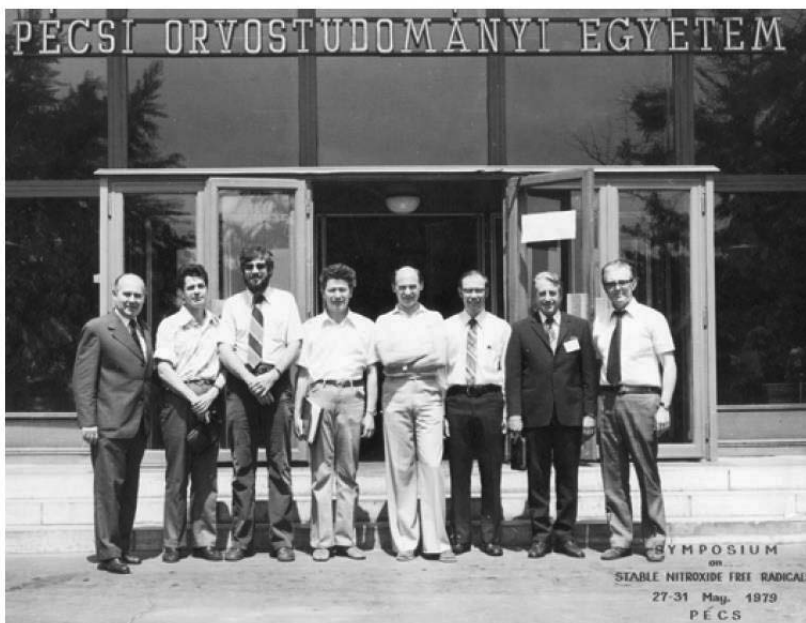
Метод двойных спиновых меток («спиновой линейки») был предложен Г.И. Лихтенштейном в 1968 г [8], и получил дальнейшее развитие и многочисленные применения. Первоначальный вариант метода был основан на разнице в спектрах ЭПР молекулярных объектов, меченых одной или несколькими спиновыми метками, вследствие физического взаимодействия радикалов как микроскопических магнитов [9]. В рамках этого варианта возможно определять расстояние между спинами до 25 Å [9, 10]. Позднее эта возможность была расширена до 100 Å [11, 12].

Основа другого предложенного подхода («метод спиновая метка – спиновый зонд») состоит в анализе эффекта динамического спинового обмена при столкновении между нитроксильной спиновой меткой, присоединенной к исследованному объекту, и парамагнитным комплексом, свободно диффундирующим в растворе, на спектры ЭПР метки [13]. Это позволяет установить локализацию нитроксильного фрагмента, стерические препятствия, измерить локальную микровязкость и электрические заряды в районе присоединения метки.

Важнейшим условием функционирования белков, ферментов, мембран и других объектов является молекулярная динамика («молекулярное дыхание») этих систем. Как было впервые показано в 1970г. [14], нитроксиды, погруженные в белковые глобулы, включая активные центры ферментов, при комнатной температуре обладают подвижностью в

наносекундной области, отражающей «молекулярное дыхание» белковой глобулы. Впоследствии эти исследования были расширены с применением целого арсенала физических (мессбауровских, флуоресцентных, фосфоресцентных, радикально-парных) меток и ЯМР [15-22]. Этот подход позволил измерить динамические параметры белков при температурах 50-320 К в области времен корреляции от минут до пикосекунд и установить связь между определенными динамическими модами и функциональной активностью.

Вскоре после первых пионерских работ проблема нитроксильных радикалов приобрела международное значение. Ниже приведена фотография руководителей групп, вовлеченных в проблему до 1979 г.



Справо налево: К. Хидег (Венгрия), Д. Козловский (США), Д. Кина (США), А. Расса (Франция), Г.И. Лихтенштейн (СССР), Л. Берлинер (США), Л. Володарский (СССР) и ректор университета Печ (Венгрия)

В 1970-х годах ученые научной школы химической физики открыли новую эпоху в изучении строения и молекулярной динамики. Профессор Я.С. Лебедев с сотрудниками изобрели метод высокочастотного ЭПР [23]. Этот метод чрезвычайно эффективен для изучения строения сложных парамагнитных соединений и, в особенности, спин меченых белков, биомембран и фотосинтетических систем. Метод импульсного двойного электроно-электронного резонанса А.Д. Милова, К.М. Салихова и Ю.Д. Цветкова открыл новые горизонты в измерении межспиновых расстояний и молекулярной динамики объектов, прежде всего сложных биологических полимеров и мембран [24]. На основе этих замечательных работ ученых научной школы созданы сложнейшие коммерческие приборы, широко используемые в исследованиях. Выше описанные методы были подхвачены, развиты и успешно применены ведущими лабораториями США, Германии, Англии и других стран. Ниже представлены портреты ученых.



Я.С. Лебедев



Ю.Д. Цветков



К.М. Салихов

Начиная с 1986г., Г.И. Лихтенштейном с сотрудниками развивается метод спин-флуоресцентных зондов, в котором нитроксильный радикал ковалентно связан с флуорофором (например, структура III) [26]. Эта супермолекула может служить двойной спиновой и флуоресцентной меткой. Наряду с этим она обладает уникальным свойством, а именно, нитроксильный фрагмент является сильным тушителем флуоресценции. Восстановление нитроксила или реакция со свободным радикалом убивает сигнал ЭПР, но приводит к драматическому увеличению флуоресценции, которую легко регистрировать сверхчувствительной аппаратурой, включая коммерческими приборами. Метод был успешно применен для анализа антиоксидантов, монооксида азота и супероксида в количествах от микро- до субнаномолей в биологических объектах, включая ткани животных [27].

В последние годы был предложен и реализован метод «спиновой каскада», сочетающий спиновые, триплетные (фосфорфоры в возбужденном триплетном состоянии) и флуоресцентно-фотохромные зонды (рисунок 2) [28].

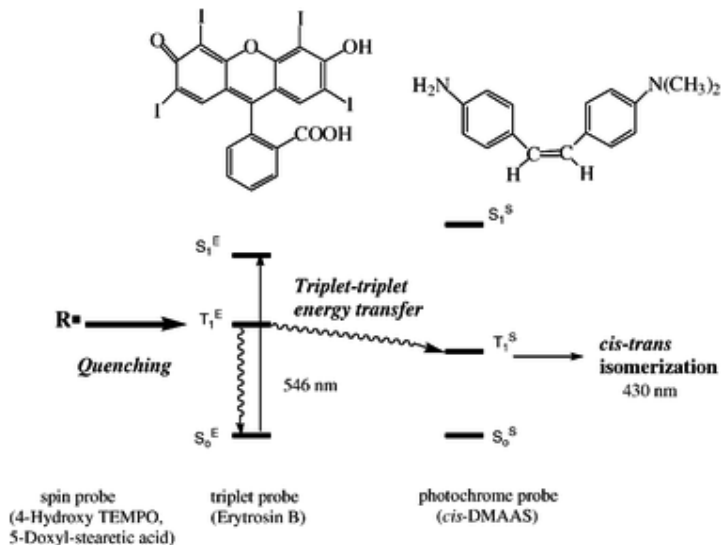


Рисунок 2. Схема, иллюстрирующая спиновый каскад [28].

Метод позволил измерить молекулярную динамику модельной мембраны в диапазоне характеристических времен от минут до наносекунд.

Таким образом, ученые научной школы академика Н.Н. Семенова сначала создали мощный метод спиновых меток и зондов, а затем генерировали его развитие и широкое международное применение для решения важнейших теоретических и прикладных проблем [15-22].

Автор доклада в первой книге по методу спиновых меток [15] писал: «Этот метод несомненно послужит эффективным инструментом для решения многочисленных сложных проблем молекулярной биологии». Теперь, после 42-х лет стало очевидным, что реальность превзошла самые оптимистические предсказания. Что касается дальнейшего развития общего подхода физических меток, то можно ожидать медленного, но постоянного прогресса в этой области. Но, кто знает, может быть, будут выдвинуты неожиданные блестящие идеи, которые обеспечат новые кардинальные практические достижения и предоставят исследователям новые возможности в их интеллектуальном творчестве.

1. E. Fremi, "Annales de Chimie et de Physique", 1845 Serie 3, 15, 408-488.
2. O.L. Lebedev, M. L. Khidekel, and V.A. Razuvaev, *Dokl. Acad. Nauk.* 1961, 140, 1327-1331.
3. M.B. Neiman, E.G. Rozantsev and Yu. G. Mamedova, "Free Radical Reactions Involving no Unpaired Electrons" *Nature.* 1962, 196, 472 – 474.
4. A.L. Buchachenko and S.S. Troitzkaya, "Rotation Mobility of a Stable Nitroxide in Solvents" *Izvesiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1966, 602-610.
5. H. Ogawa and H.M. McConnell. Spin-label Study of Hemoglobin Conformations in Solution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1967 58, 19-26.
6. G.I. Likhtenshtein, A.P. Pivovarov, P.Kh. Bobodzhanov, E.G. Rozantsev, and N.B. Smolina, "Study of Dynamic Structure of Proteins and Enzymes by Specific Luminescent and Paramagnetic labels", *Biofizika*, 1968; 13, 396-400.
7. Yu.D. Akhmedov, G.I. Likhtenshtein. L.V. Ivanov and Yu.V. Kokhanov, "Investigation of the Lysozyme Macromolecule by a Spin-Labeling Method", *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, 1972, 205, 372-376.
8. G.I. Likhtenshtein, "Determination of the Topography of Proteins Groups Using Specific Paramagnetic Labels", *Mol Biol (Moscow)*, 1968, 2, 234-240.
9. A.V. Kulikov, G.I. Likhtenshtein, E.G. Rozantsev, V. Suskina and A. Shapiro, "Nitroxide Bi- and Polyradicals as Standard Models for Distance Estimation Between the Nitroxide Moieties" *Biofizika*, 1972, 17:42-49.
10. G.I. Likhtenshtein, A.P. Pivovarov, P.Kh. Bobodzhanov, E.G. Rozantsev, and N.B. Smolina, "Study of Dynamic Structure of Proteins and Enzymes by Specific Luminescent and Paramagnetic labels", *Biofizika*, 1968; 13, 396-400.
11. A.V. Kulikov. Determination of distances between spin labels and paramagnetic centers from saturation curves parameters of EPR spectra, *Molec. Biol.* 1976, 10, 132-141.
12. A.V. Kulikov and G.I. Likhtenshtein, "The Use of Spin-relaxation Phenomena in the Investigation of the Structure of Model and Biological Systems by Method of Spin Label". *Adv Molec. Relax. Proc*, 1977, 10, 47-78.
13. G.I. Likhtenshtein, Yu.B. Grebenshchikov, P.Kh. Bobodzhanov and Yu.V. Kokhanov, "Method of Spin-labels Spin Probes", *Molec. Biol. (Moscow)*, 1970, 4, 682-691.
14. Likhtenshtein G. I., Grebenshchikov Y. B., Avilova T.V. *Molecular biology (Moscow)* 1972, 6, 52-60.
15. Лихтенштейн Г.И. Метод Спиновых Меток в Молекулярной Биологии, Наука, Москва.
16. Likhtenshtein G.I. (1976) Spin Labeling Method in Molecular Biology. N.Y., Wiley Interscience.
17. Лихтенштейн Г.И. (1979) Многоядерные Редокс Металлоферменты, Наука, Москва. Likhtenshtein G.I. (1979) Multinuclear Redox Metalloenzymes, Moscow, Nauka. (In Russian)

18. *Likhtenshtein G.I.* (1988) *Chemical Physics of Redox Metalloenzymes*. Heidelberg, Springer-Verlag.
19. *Likhtenshtein G.I.* (1993) *Biophysical Labeling Methods in Molecular Biology*. Cambridge, N.Y., Cambridge University Press.
20. *Likhtenshtein G.I.* (2003) *New Trends In Enzyme Catalysis and Mimicking Chemical Reactions*. N.Y. Kluwer Academic/ Plenum Publishers.
21. *Likhtenshtein G.I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A., Tamura R.* (2008) *Nitroxides: Application in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science*. WILEY-VCH, Weinheim.
22. *Likhtenshtein Gertz I.* *Electron Spin in Chemistry and Biology: Fundamentals, Methods, Reactions Mechanisms, Magnetic Phenomena, Structure Investigation*. Springer.
23. *O.Ya. Grinberg, A.A. Dubinskii, V.F. Shuvalov, L.G. Oranskii, V.I. Kurochkin, and Y.S. Lebedev,* "EPR Submillimeter Spectroscopy of Free Radicals" *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1976, 230; 884-887.
24. *Y.S. Lebedev,* Very-high-field EPR and its applications. *App Magn Res* 1994;7: 339-362.
25. *A.D. Milov., K.M. Salikhov, and Yu.D.Tsvetkov,* *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad), 1973, 15, 1187
26. *I.M. Bystryak, G.I. Likhtenshtein, A.I. Kotelnikov, O.H. Hankovsky, and K. Hideg,* "Effect of Solvent Molecular Dynamics on the Photochemical Reduction of Nitroxyl Radicals", *Russ. J. Phys. Chem.*, 1986, 60, 1679-1983.
27. *Likhtenshtein G.I.* Novel fluorescent methods for biotechnological and biomedical sensing: assessing antioxidants, reactive radicals, NO dynamics, immunoassay, and biomembranes fluidity. *Applied biochemistry and biotechnology* 2009;152:135-155.
28. *Medvedeva N., Papper V., Likhtenshtein G.I.* Study of rare encounters in a membrane using quenching of cascade reaction between triplet and photochrome probes with nitroxide radicals. *Phys Chem. Chem. Phys* 2005; 7:3368 - 3374.

КОМПЛЕКСОВАНИЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА МЕТАНОБАКТИНОМ ИЗ *METHYLOCOCCUS CAPSULATUS* (ШТАММ М)

Авдеева Л.В., Гвоздев Р.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: tuman@cat.icp.ac.ru

Метанотрофные бактерии - группа метилотрофов, способная использовать метан в качестве единственного источника, как углерода, так и энергии. Ионы металлов проникают в бактериальную клетку с помощью низкомолекулярных органических хелаторов, выделяемых клеткой во внешнюю среду. Так установлено, что метанобактин является новым хромопептидом, выполняющим роль внеклеточного компонента системы утилизации меди метанотрофов. Целью данной работы было выделение метанобактина из *Methylococcus capsulatus* (М) и изучение связывания метанобактина с ионами меди и железа.

Выделение метанобактина осуществляли из культуральной жидкости *Methylococcus capsulatus* (штамм М), выращенной в условиях дефицита меди в среде роста [1], методом жидкостной хроматографии на колонке с носителем Diaion HP20 (Supelco). Полученная фракция метанобактина была изучена в реакции комплексования ионов меди (II) и железа (III).

Спектр оптического поглощения свежевыделенного метанобактина имеет максимумы поглощения при 330 и 380 нм. В ходе исследования велось наблюдение за интенсивностью этих максимумов при титровании водными растворами меди (II) и железа (III). В спектрах оптического поглощения метанобактина из *Methylococcus capsulatus* (штамм М) при комплексовании ионов меди (повышении концентрации металла) наблюдается понижение интенсивности максимумов при 330 и 380 нм. Снижение интенсивности имеет практически линейный характер. А при комплексовании ионов железа снижается интенсивность только максимума при 380 нм в спектре поглощения метанобактина. Это означает, что механизм связывания ионов железа отличается от механизма связывания ионов меди. Вероятно, для связывания иона железа необходимо две молекулы метанобактина.

1. Авдеева Л.В., Тухватуллин И.А., Гвоздев Р.И. // Естественные и технические науки. 2015. № 11. С. 132-136.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Арутюнов А.В.^{1,2}, Беляев А.А.¹, Иновенков И.Н.², Нефёдов В.В.²

¹Институт химической физики РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: aarutyunovv@gmail.com

Парциальное окисление метана, основного компонента природных и попутных газов, является одним из наиболее перспективных направлений превращения доступного и недорогого газового сырья в разнообразны химические продукты и жидкие топлива. Однако сложные разветвлено-цепные процессы окисления метана и его ближайших гомологов сопровождаются разнообразными нелинейными явлениями, включая колебательные режимы, холодные пламена, область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции и рядом других, механизм возникновения которых до сих пор остается предметом дискуссий. Без адекватного анализа этих явлений трудно рассчитывать на оптимальную и безопасную организацию промышленных процессов. Целью настоящей работы является исследование на основе компьютерного моделирования условий возникновения нестационарных режимов при парциальном окислении метана в области умеренных температур ниже 1500 К для оптимизации выхода целевых продуктов и предотвращения нежелательных явлений.

Моделирование проводили на основе упрощенной кинетической модели процесса, включающей обыкновенные дифференциальные уравнения химической кинетики. Показано, что в системе, описывающей горение и окисление метана в условиях реактора идеального смешения, может наблюдаться осциллирующий температурный режим, который возникает при определенных значениях параметров, характеризующих теплофизические свойства смеси, ее состав и скорость подачи, а также геометрию реактора (рис. 1). Колебательный режим процесса связан как с характерными особенностями химической кинетики процесса, так и с процессами выделения и отвода тепла и реагирующих веществ. При этом колебания наблюдаются лишь в сравнительно небольшом диапазоне изменения параметров, характеризующих свойства системы. Была установлена зависимость области существования нестационарных режимов, а также формы, амплитуды и частоты колебаний от основных параметров. Аналогичные колебания наблюдаются и для концентрации многих химических компонент смеси. Крайне важно, что возможность возникновения колебаний была показана и для изотермических условий, т.е. в данной системе возможны не только термокинетические, но и чисто кинетические колебания. В настоящее время исследуется возможность оптимизировать за счет нестационарных режимов выход целевых продуктов.

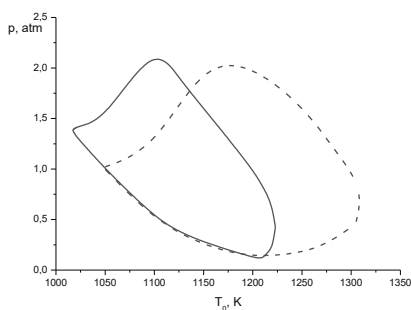


Рис. 1 – Область колебательных режимов на фазовой плоскости (начальная температура – давление) в реакторе идеального смешения объемом $V=0.1 \text{ м}^3$ при коэффициенте избытка топлива $\varphi=0.8$, коэффициенте теплопередачи $h=0.0042 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ и времени пребывания $\tau=0.5 \text{ с}$. Сплошная линия – полный кинетический механизм, пунктир - редуцированный кинетический механизм.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТ-БУТИЛА С БРОМИДАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Берестнева Ю.В.¹, Ракша Е.В.¹, Туровский Н.А.², Зубрицкий М.Ю.¹, Гребенюк С.А.¹
¹Институт физико-органической химии и углей химии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР
²Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР
E-mail: berestnevayuv@mail.ru

В работе представлены результаты комплексного исследования процесса комплексообразования третичных гидропероксидов с бромидом тетраалкиламмония методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и молекулярного моделирования. Экспериментально показано влияние структуры тетраалкиламмониевого катиона на энтальпию реакции комплексообразования и величину химического сдвига -CO-OH группы связанного в комплекс гидропероксида. В приближении метода MP2/6-31G(d,p) выполнена оценка влияния катиона (Me₄N⁺) и аниона (Br⁻) а также их совместного действия на параметры молекулярной геометрии и электронного строения гидропероксида *трет*-бутила ((CH₃)₃CO-OH) и величину химического сдвига протона -CO-OH группы.

Предложены структурные модели комплексов (CH₃)₃CO-OH с катионом и анионом Me₄NBr. Комбинированное действие аниона и катиона учитывали при рассмотрении альтернативных моделей комплексов (CH₃)₃CO-OH с Me₄NBr (рис. 1). Для моделей *б* и *в* характерным является участие в образовании комплекса одной молекулы растворителя (ацетонитрил). Критерием для выбора вероятной структурной модели комплекса может служить совместный анализ результатов экспериментальной и компьютерной ЯМР спектроскопии. А именно сравнение расчетного химического сдвига протона -CO-OH группы гидропероксида, связанного в комплекс, с экспериментальной величиной.

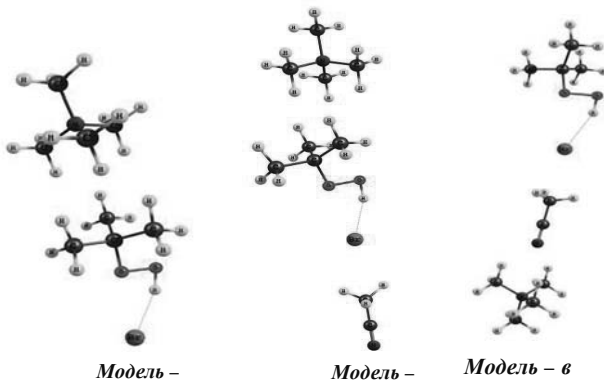


Рис. 1 Структурные модели комплексов (CH₃)₃CO-OH с Me₄NBr при совместном действии катиона и аниона

Исходя из прочности пероксидной связи и величины химического сдвига протона -CO-OH группы гидропероксида *трет*-бутила более вероятной моделью комплекса, образующегося при взаимодействии гидропероксида *трет*-бутила и Me₄NBr, является комплекс в виде субстраторазделенной ионной пары с одной молекулой растворителя (модель - б).

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ 2,2-ДИМЕТИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Болодурин А.И.¹, Джалмуханова А.С.², Лодыгина В.П.², Комратова В.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: bolodurina_anna@mail.ru

При получении водоразбавляемых полиуретановых дисперсий (ВПУД) для придания изначально нерастворимым в воде полиуретанам (ПУ) гидрофильных свойств, наиболее успешно используется метод введения в структуру ПУ гидрофилирующего агента. Среди широкого спектра веществ лучшим и наиболее часто используемым гидрофилирующим агентом является 2,2-диметилпропионовая кислота (ДМПА), образующая устойчивые ВПУД. Среди диизоцианатов наиболее часто применяемым при синтезе ВПУД является изофорондиизоцианат (ИФДИ), т.к. его изоцианатные группы сравнительно более устойчивы к мочевинообразованию, чем таковые других диизоцианатов. Особенностью ИФДИ является наличие в его структуре как алифатической, так и циклоалифатической NCO-групп. Очевидно, что реакционные способности этих групп при взаимодействии с гидроксилами ДМПА в условиях синтеза ВПУД будут отличаться. Обзор литературы показал, что при обилии работ по синтезу ВПУД, сведений о кинетике реакции между ИФДИ и ДМПА мало [1, 2], а работ, направленных на изучение различий в реакционной способности (селективности) NCO-групп ИФДИ в реакциях с ДМПА, практически нет. В связи с этим, исследование кинетики взаимодействия гидрофилирующего агента ДМПА с ИФДИ и определение селективности NCO-групп этого диизоцианата в исследуемой реакции является актуальной и перспективной задачей.

Кинетику взаимодействия ДМПА с ИФДИ изучали с использованием метода ИКС в среде ацетона, при стехиометрических соотношениях реагентов, как в присутствии катализатора уретанообразования дибутилдилаурината олова (ДБДЛО), так и при его отсутствии, при температурах 22 °С, 40 °С, 50 °С. С целью исключения протекания побочной реакции между NCO-группой и карбоксильной группой ДМПА, последняя была нейтрализована триэтиламинем (ТЭА).

Установлено, что при всех изученных условиях анаморфозы кинетических кривых спрямляются в координатах уравнения второго порядка. Определены кинетические параметры реакции - значения наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{набл.}}$) и энергия активации (E_a). По полученным данным были построены зависимости $k_{\text{набл.}}$ от концентрации катализатора ($C_{\text{кат.}}$) и от температуры.

Селективность различных NCO-групп ИФДИ в условиях, приближенных к синтезу ВПУД, изучена с использованием методики, предложенной в работе [3]. Из-за плохой растворимости уретана, в требуемом по методике растворителе, селективность изучалась на модельной реакции ИФДИ с пропанолом в аналогичных условиях. Показано, что в отсутствие катализатора с большей скоростью протекает реакция с алифатической NCO-группой, тогда как в присутствии ДБДЛО - с циклоалифатической. Полученные результаты, позволяют рационально управлять процессами синтеза ВПУД.

1. *Hang-Kyu Cho, Hyung Zip Kim, Gyo Taeg Seo, Shin Choon Kang // Korean Chem. Eng. Res. 2004. Vol. 42. №. 6. P. 735-740.*

2. *Song Wen-Sheng, Xu Cui-Cui, Li Hao, Zheng Ying-Li, Li Ping, Cai Jun-Qing // Journal of Henan University of Science & Technology (Natural Science): 2011*

3. *Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Карнов С.В., Малков Г.В. Бадамишина Э.Р. // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82. № 1. С. 149.*

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА НА Fe-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ СО СТРУКТУРОЙ MFI. ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА

Болтенков В.В.¹, Таран О.П.^{1,2}, Яшник С.А.¹, Пархомчук Е.В.^{1,3}, Аюшеев А.Б.¹,
Бабушкин Д.Э.^{1,3}, Пармон В.Н.^{1,3}

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: vadim_boltenkov@catalysis.ru

Огромные запасы метана на планете, и возможность его воспроизводства (круговорот углерода ~ 10⁹ тонн в год) [1] делают метан весьма привлекательным сырьем для решения разнообразных проблем человечества. Однако молекула CH₄ исключительно инертна (энергия диссоциации связи C-H 105 ккал•моль⁻¹) [2]. Эти факторы делают проблему химической активации метана одной из важнейших фундаментальных проблем химии [3].

Целью данного исследования является выявление влияния параметров Fe-содержащих катализаторов со структурой MFI, таких как: топология, структура каталитически активных Fe-содержащих центров, на каталитические свойства, и в первую очередь, селективность в реакции парциального пероксидного окисления метана в метанол и муравьиную кислоту.

В работе изучены катализаторы, различающиеся по своей топологии: наноразмерный, микроразмерный и коммерческий массивный, до и после активации каталитически активных центров раствором щавелевой кислоты.

Константы скорости первого порядка и TOF при 50 °С для разложения H₂O₂ в отсутствие субстрата в присутствии свежих катализаторов увеличиваются в ряду: Микрористаллы < Нанокристаллы < Коммерческий. Активация щавелевой кислотой привела к увеличению TOF для всех катализаторов, что может объясняться превращением низко-активных изолированных катионов Fe в активные α-Fe₂O₃-подобные кластеры.

Основными продуктами окисления метана являются метанол, муравьиная кислота и СО₂. TOF варьируется от 22 до 338 ч⁻¹ и увеличивается в ряду: Нанокристаллы < Микрористаллы < Коммерческий, как для активированных, так и для не активированных образцов. Для всех катализаторов наблюдается увеличение TOF после активации щавелевой кислотой, причем для коммерческого катализатора более чем в два раза (от 140 до 338 ч⁻¹). Для всех образцов после активации, приводящей к формированию дополнительных FeO_x-центров (по данным ЭСДО) и увеличению общей кислотности, характерно снижение селективности по СО₂ и метанолу, при одновременном существенном увеличении селективности по муравьиной кислоте.

Полученные результаты продемонстрировали, что активность и селективность катализаторов по реакционным продуктам (метанол, муравьиная кислота и диоксид углерода) зависят от трех ключевых факторов: площади внешней поверхности/ размеров кристаллитов, количества Бренстедовских кислотных центров и количества/размера оксидных кластеров Fe. Активация всех катализаторов щавелевой кислотой привела к снижению селективности окисления метана по диоксиду углерода и метанолу при одновременном увеличении селективности по муравьиной кислоте, что вероятно связано с увеличением количества олигомерных оксидных кластеров Fe и α-Fe₂O₃-подобных частиц и увеличением общей кислотности катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 14-13-01155 Российского научного фонда.

1. *Thauer R.K.* // *Angew. Chem.* 2010. № 49. P. 6712-6713.
2. *Blanksby S.J., Ellison G.B.* // *Chem. Res.* 2003. № 36. P. 255.
3. *Шлюв А.Е., Штейман А.А.* // Усп. Химии. 2012. № 81. С. 291-316.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ПУЧКЕ

Ершов К.С.^{1,2}, Кочубей С.А.³, Бакланов А.В.^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ershov@kinetics.nsc.ru

Большой практический интерес представляет исследование фотофизических и фотохимических процессов с участием таких полупроводниковых материалов, как диоксид титана, триоксид вольфрама и их комплексов с кислородом [1]. Детальную информацию о механизмах элементарных процессов в этих системах можно получить с использованием современной методики изучения фотопроцессов, такой как техника визуализации карт скоростей [2]. Но для этого необходимо научиться генерировать оксиды вольфрама и титана в газовой фазе в молекулярном пучке.

В представленной работе предпринята попытка генерации оксидов титана и вольфрама непосредственно в молекулярном пучке из летучих соединений гексакарбонила вольфрама и изопророксида титана, так как сами по себе эти оксиды не являются летучими веществами. Для фотовозбуждения молекул и их комплексов с кислородом использовалось излучение четвертой гармоники твердотельного Nd:YAG лазера на длине волны 266 нм.

В работе представлены результаты изучения фотохимических процессов, протекающих при УФ фотовозбуждении летучих соединений $W(CO)_6$ и $Ti(OC_3H_7)_4$, а также их комплексов с кислородом, полученные с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Также будут представлены результаты двухлазерного эксперимента для УФ-фотодиссоциации молекул и их комплексов, и последующей фотоионизации фрагментов.

На рис. 1 в качестве примера приведены масс-спектры фотофрагментов, образующихся при фотовозбуждении молекул $W(CO)_6$. Масс-спектр указывает на образование атомов вольфрама и его оксида.

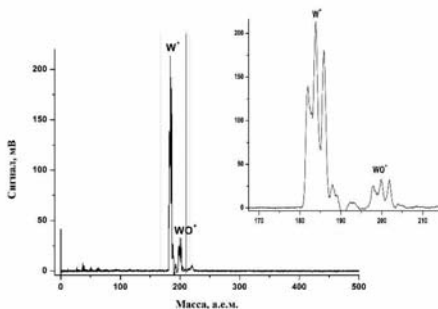


Рис. 1. Масс-спектр фотофрагментов гексакарбонила вольфрама. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра, содержащий пики иона вольфрама и его оксида.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03204).

1. *Ling-Lling Tan, et al.* Band gap engineered, oxygen-rich TiO_2 for visible light induced photocatalytic reduction of CO_2 // *Chem. Commun.* 2014. V 50. P. 6923-6926.
2. *Whitaker B.J.* Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications. 2003.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО СПИРТА В АЦЕТАЛЬДЕГИД В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Орел В.Б., Зубарев А.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

E-mail: orelv@mail.ru

Известным примером использования сред с повышенной основностью является реакция гидратационной тримеризации ацетилен в 2-винилокси-1,3-бутадиен [1]. Экспериментально было показано [2], что одним из ключевых интермедиатов этой реакции является ацетальдегид, формирующийся в результате винилирования воды. Нами подробно был рассмотрен механизм изомеризации образующегося винилового спирта в ацетальдегид в пентасольватном окружении гидроксида калия.

Расчеты проводились в рамках метода MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*. Учет специфических эффектов суперосновной среды КОН/DMSO обеспечивался явным включением в расчет комплекса КОН·5DMSO, а неспецифические сольватационные эффекты оценивались в приближении PCM.

Присоединение гидроксид-иона к ацетилену в комплексе КОН·H₂O·C₂H₂·5DMSO осуществляется с активационным барьером $\Delta H^\ddagger = 23,7$ ккал/моль ($\Delta G^\ddagger = 27,5$ ккал/моль) и приводит к неустойчивому комплексу $K^+[HC=CH-OH]^- \cdot H_2O \cdot 5DMSO$ карбаниона винилового спирта. Миграция протона молекулы воды с активационным барьером 1,3 ккал/моль к карбанионному центру в **1** приводит к комплексу винилового спирта H₂C=CH-OH (**2**) с понижением энтальпии системы на 5,2 ккал/моль (схема 1).

Изомеризация винилового спирта в ацетальдегид осуществляется в две стадии: миграция гидроксильного протона к ⁻ОН в **2**, которая приводит к комплексу этенолята 5DMSO·K⁺[H₂C-CH=O]⁻·H₂O (**3**) и перенос протона молекулы воды на метиленовую группу с образованием комплекса 5DMSO·KOH·H₃C-CH=O (**4**) (схема 1).

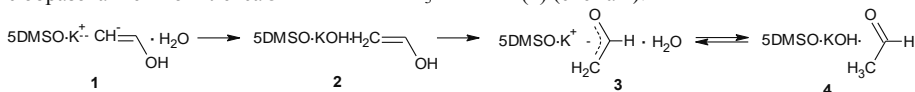


Схема 1. Формирование ацетальдегида в пентасольватном окружении КОН

Координация протона гидроксильной группы к анионному центру основания в комплексе **2** происходит за счет поворота молекулы винилового спирта с энтальпией активации $\Delta H^\ddagger = 2,8$ ккал/моль. Последующее депротонирование винилового спирта без активационного барьера приводит к комплексу **3** с понижением энтальпии системы на 27,4 ккал/моль. Образование комплекса ацетальдегида **4** термодинамически не выгодно ($\Delta H = 10,7$ ккал/моль) и может осуществляться при протонировании этенолят-иона [H₂C-CH=O]⁻ с активационным барьером 11,5 ккал/моль. Последующее этинирование ацетальдегида в составе **4** с активационным барьером 5,1 ккал/моль приводит к комплексу бут-3-ин-2-олята калия и понижает энтальпию системы на 13,9 ккал/моль.

Показано, что пентасольватное окружение гидроксида калия способствует изомеризации винилового спирта в ацетальдегид, который в суперосновном окружении представлен в виде комплекса этенолята калия **3**. Активационные барьеры такой реорганизации не превышают 2,8 ккал/моль (аналогичное значение барьера активации в моносольватной модели даже выше и составляет 5,8 ккал/моль).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-03880 а).

1. Тарасова О.А., Амосова С.В., Трофимов Б.А. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. С. 2042–2049.
2. Тарасова О.А., Трофимов Б.А. и др. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. С. 1180–1183.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (NO) ДИНИТРОЗИЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Зудина А.В.^{1,2}, Шматко Н.Ю.², Психа Б.Л.², Санина Н.А.²

¹Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: a_zudina@mail.ru

Моноксид азота (NO) играет важнейшую роль в регуляции многих биологических процессов, таких как нейротрансдукция, регуляция кровяного давления, расслабление гладкой мускулатуры и пр. [1], что является основой поиска новых лекарств (ловушек избыточного NO и соединений – доноров NO) для NO-терапии различных патологий. Среди соединений, генерирующих NO, наиболее перспективными являются динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) – синтетические аналоги клеточных “депо” NO [2]. Изучение кинетических закономерностей и механизмов высвобождения NO соединениями этого класса необходимы для изучения молекулярно-генетических механизмов их действия в физиологических условиях.

Целью настоящей работы является исследование механизма генерации NO катионным ДНКЖ (I) с тиомочевинной (рис.1) [3]. Количество NO, выделившегося при распаде комплекса I, измеряли с помощью сенсорного электрода amINO-700. На рис. 2, представлены кинетические кривые выделения NO при распаде комплекса I в воде (pH=6.5; T=25 °C) для различных концентраций комплекса: $[I] \cdot 10^6 = 6.2$ (1), 11.8 (2), 24.9 (3), 43.5(4) моль/л (точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по схеме реакций). Для каждой экспериментальной кривой [NO](t) были определены значения следующих кинетических параметров: k_1 , $k_{-1}/(1+K_s)$, k_2 , $k_2/(1+K_s)$, где $K_s = k_s/k_{-s}$. Средние значения найденных параметров равны, соответственно $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ (время – сек., концентрации – моль/л).

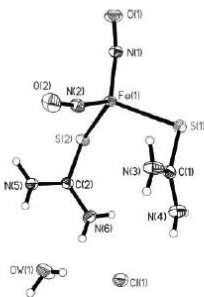


Рис.1

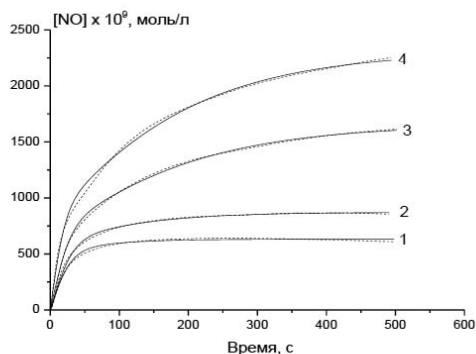


Рис.2

В результате обработки и анализа экспериментальных данных установлено, что кинетические кривые [NO](t) могут быть количественно описаны следующей схемой реакций: $I \leftrightarrow P_1 + NO$ (k_1 , k_{-1}); $P_1 \leftrightarrow P_2 + NO$ (k_2 , k_{-2}); $NO \leftrightarrow NO_s$ (k_s , k_{-s}), где NO – оксид азота в растворе, NO_s – адсорбированный на поверхности электрода.

1. *Ignarro L.J.* Nitric Oxide: Biology and Pathobiology, Academic Press: San Diego, 2000.

2. *Butler R., Megson I.L.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 4. P. 1155.

3. *Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu. et. al.* // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 49, P. 44.

СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Mo_2C ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кочуров Д.Э., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: dk0992@rambler.ru

Золь-гель метод позволяет получать нанесенные материалы, в том числе катализаторы, с различными свойствами. Характеристики пористой структуры, толщина нанесенного слоя, морфология и фазовый состав могут контролироваться на различных стадиях процесса получения материала.

В данной работе были синтезированы нанесенные катализаторы на основе Mo_2C для дальнейшего использования в процессе углекислотной конверсии метана, поскольку карбид молибдена является перспективным катализатором данной реакции.

В качестве исходной дисперсной системы использовали молибденовые сини, представляющие собой высокодисперсные системы, содержащие молибденоксидные кластеры, в которых молибден имеет переменную степень окисления от +5 до +6.

Носителем катализатора являлся промышленный носитель АОА-III, представляющий из себя сферические гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со значением удельной поверхности $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и объёмом пор $\sim 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Нанесение дисперсной системы осуществляли методом пропитки.

Характер распределения активного компонента после нанесения определяется свойствами соединения активного компонента и носителя, а также условиями нанесения. Так как поверхность практически любого тела, помещенного в жидкую дисперсионную среду, приобретает заряд за счет адсорбции различных ионов, то при нанесении активного компонента на поверхность носителя необходимо учитывать знак и величину заряда как наносимых частиц, так и поверхности носителя. В свою очередь знак заряда поверхности будет зависеть от свойств поверхности и от состава дисперсионной среды, в частности, от величины рН. Для определения знака заряда и прогнозирования взаимодействия частиц золя с носителем катализатора было проведено исследование влияния рН на ζ -потенциал частиц молибденовой сини, а также частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основе полученных данных, были реализованы три варианта нанесения при различных значениях рН:

рН=0,5 – частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и частицы молибденовой сини имеют положительный заряд;

рН=0,7 – частицы молибденовой сини нейтральны, а частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ несут отрицательный заряд;

рН=2,0 – частицы молибденовой сини имеют отрицательный заряд, а частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – положительный.

Кроме значения рН дисперсной системы (молибденовой сини), варьируемым параметром было время контакта носителя с золем. В итоге получены образцы нанесенных катализаторов с "корочковым" и равномерным типом распределения, и установлена взаимосвязь между условиями нанесения и получаемым типом распределения.

Было показано, что для получения равномерного распределения катализатора необходимо использовать молибденовые сини с величиной рН=2,0; для получения «корочкового» типа – с величиной рН=0,5÷0,7. Время нанесения должно составлять порядка 60 минут.

В результате проведенных каталитических испытаний было установлено, что образцы нанесенных катализаторов проявляют каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана. При этом лучшие результаты получены на образцах катализатора с равномерным распределением активного компонента.

МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ КРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ФЕНАНТРОЛИН-ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ

Купряков А.С., Плюснин В.Ф.

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: a-kupryakov@mail.ru

Светоизлучающие молекулярные системы в последнее время привлекают особое внимание из-за быстрого развития новых квантовых технологий. Комплексы редкоземельных элементов люминесцируют в широком спектральном диапазоне в зависимости от природы иона и лигандов. Для многих комплексов иона Eu^{3+} , содержащих в качестве лиганда молекулу фенантролина (Phen), характерна интенсивная красная люминесценция. Молекула Phen в этих комплексах является своеобразной антенной, которая поглощает свет и в триплетном состоянии передает энергию на f-уровни иона европия.

Комплексы $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ обладают очень слабой люминесценцией с квантовым выходом меньше 4×10^{-4} , несмотря на присутствие молекулы Phen в координационной сфере. Цель настоящей работы – определение механизма тушения красной люминесценции для этих фенантролин – дитиолатных комплексов трехвалентного европия. Для определения фотофизических процессов использовали методы люминесценции и наносекундного импульсного фотолиза с возбуждением растворов импульсами третьей гармоники неодимового лазера на 266 нм с длительностью импульса 6 нс и энергией 1-10 мДж.

Для комплексов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ в CH_3CN импульсный фотолиз (266 нм) не приводит к появлению промежуточного поглощения в нано- и микросекундных диапазонах времени, несмотря на то, что для комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$ (нет дитиолатного иона в координационной сфере) зарегистрировано триплет-триплетное поглощение координированной молекулы Phen. Одновременно с исчезновением Т-Т поглощения Phen для $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$ зарегистрировано синхронное появление люминесценции иона Eu^{3+} на 615 нм. Время передачи энергии с триплетной молекулы Phen на термы иона европия для комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$ около 2 мкс. Квантовый выход люминесценции $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{Phen}$ (0.086) более чем на два порядка превышает квантовый выход люминесценции $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$.

Для выяснения причин тушения красной люминесценции европия и отсутствия промежуточного Т-Т поглощения молекулы Phen при импульсном возбуждении комплексов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ исследованы процессы при импульсном фотолизе растворов свободных молекул Phen и ионов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ или $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^-$ в CH_3CN . Показано, что возбуждение молекулы Phen в триплетное состояние ($^1\text{TPhen}$) в этих системах приводит к быстрому переносу электрона с дитиолатных ионов на $^1\text{TPhen}$ с формированием анион радикала $\text{Phen}^{\bullet-}$ и радикалов $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^{\bullet-}$ или $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^{\bullet-}$ с константами скорости близкими к диффузионному пределу. Таким образом, большая концентрация дитиолатных ионов в комплексах $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ приводит к тому, что триплетное состояние координированной молекулы Phen исчезает в результате межлигандного переноса электрона на дитиолатный ион за 10-100 пс, не успевая переносить энергию на f-термы европия. Обратный перенос электрона между частицами $\text{Phen}^{\bullet-}$ и $(i\text{-Bu})_2\text{PS}_2^{\bullet-}$ (или $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^{\bullet-}$) в координационной сфере происходит, по-видимому, за времена короче 10 нс (длительность лазерного импульса), поэтому промежуточное поглощение при импульсном фотолизе растворов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ с наносекундным временным разрешением не может быть зарегистрировано.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00692, 14-03-00212).

СИНТЕЗ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТИ

Латыпова А.Р., Лефедова О.В., Филиппов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: arl@isuct.ru

Успешная реализация промышленных процессов во многом зависит от развитости фундаментальных представлений о подборе оптимальных каталитических систем, что обуславливает актуальность исследований, посвященных синтезу катализаторов.

Одним из наиболее важных промышленных процессов, нуждающимся в развитии является жидкофазная гидрогенизация. Жидкофазные процессы гидрогенизации замещенных нитробензолов можно отнести к наиболее эффективным и малоотходным технологиям получения ароматических аминов различного строения. Сохранение высокой селективности по отношению к целевому продукту при достижении полной конверсии исходных соединений было и остается важнейшим требованием промышленности тонкого органического. В частности, решение данной задачи возможно на базе представлений о создании эффективных каталитических систем и первостепенная роль в таких системах отводится гетерогенному катализатору. Развитие теории и практики получения нанесенных гетерогенных катализаторов является важной и актуальной задачей.

Цель исследования – получение нанесенных никелевых катализаторов на кремнеземе, оценка влияния пористости носителя на количество закрепляемого металла. Работа направлена на развитие представлений о выборе условий нанесения прекурсора на носители различной пористости для получения катализаторов с одинаковым количеством закрепленного металла.

Различную пористость кремнезёмов достигали посредством темплатного золь-гель синтеза, где в качестве темплатов пористого пространства выступали мицеллы поверхностно-активных веществ: цетилтриметиламмоний бромистого, тетраэтиламин йодистого и тетрабутиламин бромистого. Далее из изотерм низкотемпературной адсорбции азота определяли пористость носителей. Полученные данные были сопоставлены с геометрией молекул поверхностно-активных веществ, рассчитанной в программе GAUSSIAN с использованием метода Хартри-Фока. Методика синтеза катализаторов включала в себя пропиточный метод обработки кремнезёмов раствором предшественника. Активацию катализаторов проводили обжигом при 673 К в токе водорода в течение 1 часа. Концентрации раствора предшественника подбирали исходя из нескольких подходов. В первую очередь, катализаторы готовили из насыщенного раствора предшественника, во вторую очередь по суммарному объему пор, определенного из изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Также были получены изотермы адсорбции хлорида никеля из водного раствора на поверхности кремнезёмов, различной пористости. Обработка изотерм в координатах уравнения ТОЗМ позволило сделать выводы о мезопористости полученных носителей, а также рассчитать значения предельных величин адсорбции молекул предшественника. Активность синтезированных катализаторов изучали в условиях жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в водно-спиртовых средах. При проведении кинетического опыта был использован статический метод проведения реакции гидрогенизации в закрытой системе при постоянном давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы. Такая схема эксперимента позволяет определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью, а условия проведения эксперимента обеспечивали исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакций. Перед проведением эксперимента собранная система продувалась водородом, поступающим в реактор из электролизеров до отсутствия следов кислорода в выходящем газе. После герметизации реактора, катализатор насыщали водородом до прекращения его поглощения активной поверхностью катализатора, осуществляли ввод гидрируемого соединения в реактор и начинали фиксировать поглощение водорода во времени волюмометрическим методом. Данные кинетики удачно коррелируют с пористостью носителей и количеством закрепленного металла, установленного по спектрам РФА.

ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСА PtCl₆²⁻ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Матвеева С.Г.¹, Поздняков И.П.¹, Мельников А.А.²

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

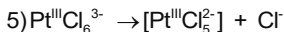
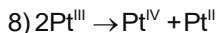
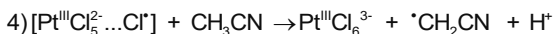
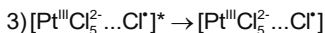
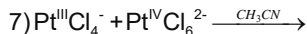
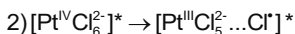
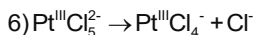
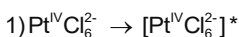
²Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия
E-mail: svetlana.matveeva@kinetics.nsc.ru

Фотохимия галогидных комплексов металлов платиновой группы привлекает к себе значительный интерес в связи с задачами из области фотокатализа. Одна из них - расширение полупроводникового спектра поглощения в видимый спектральный диапазон. Этого можно достичь путем легирования поверхности полупроводника с помощью металлической платины через фотовосстановление гексахлороплатината. Кроме того, в последнее время в медицине активно развивается фотодинамическая терапия злокачественных опухолей. Для успешного ее применения необходимо детальное изучение механизмов фотохимических реакций.

Фотохимия комплекса PtCl₆²⁻ зависит от растворителя. В водных растворах происходит фотоакватация, которая включает в себя окислительно-восстановительные стадии. В спиртовых растворах на первой стадии наблюдаются параллельные процессы фотосольватации и фотовосстановления, а в конечном итоге образуется металлическая платина.

В данной работе фотохимия PtCl₆²⁻ в CH₃CN была изучена с помощью фемтосекундной спектроскопии, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и стационарного фотолиза.

Начальные стадии фотолиза (1-5) PtCl₆²⁻ исследовались с помощью сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Зарегистрировано образование интермедиата, интерпретированного как первичная Адамсоновская радикальная пара [PtCl₅²⁻...Cl*]. Сверхбыстрые процессы представлены уравнениями (1-4).



В ходе экспериментов по наносекундному лазерному импульсному фотолизу были зафиксированы два последовательных интермедиата Pt^{III}. На основе квантово-химических расчетов [1] они были интерпретированы как комплексы Pt^{III}Cl₅²⁻ и Pt^{III}Cl⁴⁺. Последний предположительно является носителем цепи в механизме (6-8) сольватации PtCl₆²⁻. Получены зависимости квантового выхода фотосольватации от исходной концентрации PtCl₆²⁻ и интенсивности возбуждающего света, соответствующие цепному механизму.

Таким образом, экспериментально полностью протестирован механизм фотолиза PtCl₆²⁻ в CH₃CN - от поглощения кванта света до образования конечных продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант № 15-13-10012).

1. Goursoot A., Chermette H., Peigault E., Chanon M., Waltz W.L. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23. P. 3618-3625.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЕПТЕНА И ГЕПТАДИЕНА

Новикова А.А., Соловьев М.Е.

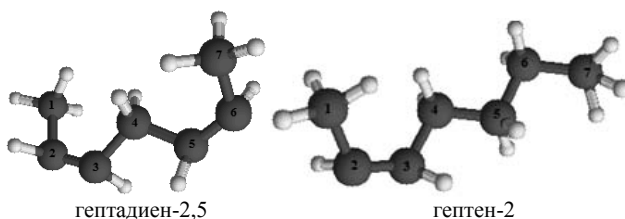
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: NoviKovoyAnne@yandex.ru, soloviev56@gmail.com

Окислительные процессы с участием липидов достаточно разнообразны. Одним из основных, является участие в радикальных реакциях окисления. Поскольку, роль свободных радикалов биологической системы немаловажна, то к исследованию окислительных превращений проявляется большой интерес.

В представленном докладе рассмотрены результаты квантово-химического исследования влияния микроструктуры углеводородного фрагмента, содержащего двойные связи, на реакционную способность радикальной реакции окисления липидов.

Моделями молекул липидов могут служить небольшие углеводородные фрагменты [1]. В связи с этим в термодинамических расчетах в качестве моделей такого фрагмента были использованы представители олефинов и диенов:



В процессе вычислений производилась оптимизация геометрии исследуемых соединений (исходных веществ и продуктов реакций), в ходе которой для каждого из них была найдена конформация, отвечающая минимуму потенциальной энергии. В данной конформации с использованием программного комплекса NWChem методом DFT B3LYP/cc-pvdz [2] рассчитывались полная электронная энергия соединения и термодинамические функции (энтальпия и свободная энергия Гиббса) рассмотренных ниже реакций:



Расчет показывает, что термодинамически более выгодно присоединение кислорода к крайним атомам углерода гептадиенильного радикала. Активность диена выше активности олефина, что обусловлено стабильностью образующегося радикала. При стабилизации гептадиенильного радикала наиболее выгодной является *транс*-конфигурация, при которой обеспечивается делокализация неспаренного электрона по всем семи атомам.

1. Смирнова С.Ю., Соловьев М.Е. // Известия высших учебных заведений, серия Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып.11. С. 78-81.

2. Levine I.N. Physical Chemistry. 6 Ed. New York. McGraw-Hill, 2009.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ТИПА ВАНАДИТ/ВАНАДАТ С ДОПИРОВАНИЕМ САМАРИЯ

Одинцова М.В., Маркова Е.Б.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: ebmarkova@gmail.com

Важнейшей задачей современной технологии является создание и внедрение в производство технологических процессов. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом (ПНГ). Решение этих задач требует использования новейших технологий нефте- и газопереработки. В ряде исследований было показано, что соединения содержащие ванадий, способны катализировать процессы дегидрирования легких углеводородов. Так же известно, что редкоземельные элементы являются компонентами катализаторов дегидрирования и способны увеличивать срок их службы. Таким образом, создание каталитических систем, содержащих как ванадий, так и РЗЭ является весьма перспективным. Следует заметить, что ванадаты РЗЭ имеют структуру циркона, а ванадиты РЗЭ структуру перовскита. Эти типы структур обладают высокой термической стабильностью, а перовскитоподобные структуры еще и кислородной проводимостью. Ванадит самария SmVO_3 получали из SmVO_4 методом высокотемпературного восстановления. Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics (США) в интервале относительных давлений паров от 0,001 до 0,98.

Изучение особенностей крекинга пропана в присутствии ванадита и ванадата самария проводили в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором в стационарных условиях при атмосферном давлении в широком диапазоне температур. SmVO_3 и SmVO_4 , синтезированные твердофазным методом синтеза, имеют невысокую удельную площадь поверхности около $3 \text{ м}^2/\text{г}$ и малый объем пор. В присутствии SmVO_3 и SmVO_4 наблюдается значительное увеличение конверсии пропана, которая достигает 50% уже при температуре 923К. Помимо смещения степени полупревращения в область более низких температур, изменяется и селективность в отношении олефинов по сравнению с термокрекингом. селективности в отношении этилена до 72 %. Селективность в отношении пропилена во всем изученном интервале температур не превышает 8%. SmVO_3 с перовскитоподобной структурой хорошо катализирует процесс крекинга пропана с образованием этилена, дегидрирование в присутствии этого катализатора протекает слабо. В присутствии SmVO_4 , наоборот, при 923К селективность в отношении пропилена составляет 9% и достигает значения 45% при 1023К (табл. 2). Видно, что при конверсии пропана 100%, выход целевых продуктов этилена и пропилена максимальный. На катализаторе SmVO_4 , который имеет структуру циркона, в равной степени протекает, как процесс крекинга, так и дегидрирования пропана. Показано, что SmVO_3 катализирует преимущественно процесс крекинга пропана с образованием метана и этилена, а SmVO_4 в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана.

Исследование стабильности работы катализаторов показало, что SmVO_4 сохраняет высокую каталитическую активность в течение 30 часов, при этом конверсия пропана составляла 90%, после этого следует быстрая дезактивация катализатора и после 50 часов работы конверсия пропана составила всего лишь 20%. В случае SmVO_3 дезактивация наблюдается значительно быстрее уже после 20 часов работы, при этом скорость дезактивации несколько ниже, чем для SmVO_4 .

ПРЕДСКАЗАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАДИКАЛЬНОГО И ОКСИДНОГО ОКСОЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРОВ РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Окишева О.С., Зильберберг И.Л.

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

E-mail: olga775822@yandex.ru

Эпоксидирование этилена на серебряном катализаторе является одной из важнейших реакций гетерогенного катализа. Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, механизм данной реакции до сих пор остается предметом дебатов. Согласно принятой большинством исследователей концепции, активным центром является атомарная т.н. электрофильная форма адсорбированного кислорода с энергией связи 1s уровня кислорода примерно на 2 эВ больше аналогичной величины в оксиде серебра (528 эВ) [1]. Главный вопрос - пространственная структура данных центров - до сих пор открыт, поскольку в условиях «реального» катализа затруднено применение традиционных методов исследования поверхности. В некоторых теоретических работах в роли «эпоксидирующего» кислорода предлагается т.н. бирадикальный центр типа $O^{\bullet-} \cdots Ag_{surf}^{\bullet}$, возникающий при «обратном» переносе электрона с нуклеофильного кислорода O^{2-} на металл. Это метастабильное состояние с удлинёнными связями металл-кислород по сравнению с обычными адсорбционными формами [3,4]. В отличие от других, бирадикальная модель позволяет объяснить сразу два экспериментальных факта, а именно, падение энергии O_{1s} уровня и исчезновение предкраевой особенности XANES для «эпоксидирующего» кислорода [4]. Данное бирадикальное состояние может, по-видимому, стать основным при уменьшении размера оксидных частиц, что следует из экспериментальных данных о ферромагнетизме нано-размерных частиц оксида ZnO, TiO₂, CuO и др., которые при обычных размерах являются немагнитными. Магнетизм в этих системах связывают с пребыванием кислорода в состоянии $O^{\bullet-}$.

В данной работе бирадикальная модель проверяется в процессе эпоксидирования этилена в сравнении с оксидной (нуклеофильной) формой. Для этого был выбран кластер, который содержит 18 атомов серебра и 5 атомов кислорода. Данный кластер выделен из структуры оксида серебра Ag₂O и моделирует грань (100). В рамках пакета ADF получен энергетический профиль реакции с участием бирадикального и нуклеофильного кислорода. Показано, что оба центра могут участвовать в формировании этиленоксида через «прямой» механизм взаимодействия с газофазным этиленом. При этом в случае бирадикального кислорода образование этиленоксида происходит без энергетического барьера, в то время как в случае кислородной формы с закрытой оболочкой имеется небольшой барьер реакции составляет около 5 kcal/mol.

1. Podila R., Queen W., Nath A. // Nano Letters. 2010. Vol. 10. №. 4. P. 1383–1386.
2. Bukhtiyarov V.I., Nizovskii A.I., Bluhm H. et al. // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 238. P. 260.
3. Carter E.A., Goddard W.A. // Journal of Catalysis. 1988. Vol. 112. P.80.
4. Ruzankin S.Ph., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M. // Research on Chemical Intermediates. 2004. Vol. 30. P.75.

ЭФФЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ В СРЕДЕ КОН/DMSO В РЕАКЦИЯХ ВИНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Орел В.Б.¹, Витковская Н.М.¹, Кобычев В.Б.¹, Бобков А.С.¹, Зубарев А.А.¹, Трофимов Б.А.²

¹Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: orelv@isu.ru

Методом MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* выполнено моделирование механизмов реакций винилирования воды, сероводорода и ацетона в безводных, моно- и дигидратных комплексах с явным включением в расчет комплексов КОН·5DMSO описывающих суперосновную среду КОН/DMSO и учетом неспецифических сольватационных эффектов в приближении РСМ.

Активационные барьеры винилирования ацетиленом гидроксид-иона в составе комплекса КОН·5DMSO·H₂O для шести различных взаимных ориентаций реагентов и молекулы воды составляют $\Delta G^\ddagger = 26,6 \div 30,6$ ккал/моль (табл. 1). Нуклеофильное присоединение гидроксид-иона к ацетилену с участием безводного супероснования КОН·5DMSO осуществляется со значительно меньшим активационным барьером, $\Delta G^\ddagger = 22,9$ ккал/моль (табл. 1). В то же время активационные барьеры присоединения гидроксид-иона к ацетилену полученные при трех различных координациях дополнительной молекулы воды к комплексам КОН·5DMSO·H₂O оказываются в интервале $31,2 \div 33,1$ ккал/моль. Средние значения барьеров дигидратных комплексов выше, чем в моногидратных (табл. 1).

Свободная энергия активации нуклеофильного присоединения к ацетилену гидросульфид-иона в моногидратном комплексе KSH·5DMSO·H₂O на $4,1$ ккал/моль больше, чем в случае присоединения гидроксид-иона (табл. 1). Присутствие дополнительной молекулы воды незначительно изменяет активационный барьер присоединения к ацетилену гидросульфид-иона в составе KSH·5DMSO·2H₂O (табл. 1). В то же время в безводном комплексе винилирование ⁻SH осуществляется с меньшей на $1,1$ ккал/моль энергией активации (табл. 1).

Активационный барьер реакции винилирования ацетона с участием КОН·5DMSO оценен нами в $\Delta G^\ddagger = 29,6$ ккал/моль. Введение дополнительной молекулы воды приводит к увеличению активационного барьера присоединения енолят-иона к тройной связи на $3,5$ ккал/моль (табл. 1).

Таблица 1 – Активационные барьеры (ΔG^\ddagger , ккал/моль) реакций винилирования в безводных, моно- и дигидратных комплексах.

n	5DMSO·K ⁺ Nu ⁻ ·nH ₂ O		
	⁻ OH	⁻ SH	⁻ CH ₂ (C=O)CH ₃
0	22,9	30,8	–
1	28,8*	32,9*	29,6
2	32,1*	33,5	33,1

* – приведены средние значения активационных барьеров

Присутствие воды в реакционной смеси в системе с участием КОН·5DMSO существенно затрудняет нуклеофильное присоединение гидроксид-иона и енолят-иона по тройной связи ацетилена, и в меньшей степени влияет на активационный барьер винилирования сероводорода.

Работа выполнена в рамках проекта 206 базовой части государственного задания №2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности Минобрнауки России и при поддержке РФФИ (грант № 15-03-03880).

ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В ОКИСЛЕНИИ ПРОПЕНА КИСЛОРОДОМ

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

Оксид пропена (C_3H_6O) является сырьем для получения полиуретанов, полиэфирных смол, пропиленгликоля и других важнейших продуктов химической промышленности [1]. Существующие на данный момент промышленные хлоргидринный и гидропероксидный методы получения C_3H_6O не соответствуют требованиям зеленой химии, а пероксидный способ является дорогостоящим и сопряжен с трудностями при транспортировке H_2O_2 [2]. Таким образом, разработка новых экологических и энергосберегающих технологий получения оксида пропена остается актуальной проблемой. Многообещающими методами получения C_3H_6O является окисление пропена молекулярным кислородом с использованием в качестве катализаторов наночастиц серебра [1]. Однако основные аспекты, касающиеся механизма данной реакции, влияние электронных и структурных эффектов на активацию реагентов и образование интермедиатов, остаются до конца не установленными.

В данной работе спин-поляризованным полноэлектронным методом DFT/PBE проведено изучение реакции окисления пропена молекулярным кислородом на тетраэдрическом кластере Ag_{20} . Кластер является удобной моделью для исследования структурных и электронных эффектов [3]. Ключевые стадии процесса исследованы на допированных Ag_{20}^- и $Ag_{19}Au$.

На первом этапе было проведено моделирование адсорбции и диссоциации кислорода на Ag_{20} , Ag_{20}^- и $Ag_{19}Au$ как основной стадии, определяющей в значительной степени селективность реакции окисления. Для всех кластеров диссоциация кислорода происходит на центре грань-ребро и с термодинамической точки зрения возможна, однако для нейтральных кластеров процесс характеризуется высоким значением энергетического барьера (105-109 кДж/моль). Для анионного Ag_{20}^- в силу особых электронных свойств наблюдается снижение величины энергии активации разрыва связи O-O до 49 кДж/моль. Далее проводилось исследование механизма реакции окисления пропена на Ag_{20} и $Ag_{19}Au$. Расчет показал, что процесс идет через образование пятичленного и четырехчленного оксометаллических интермедиатов. Стадии образования C_3H_6O , проходящие на ребре кластера, характеризуются меньшими значениями энергии активации, чем стадии образования, проходящие на вершине кластера. Образование оксида пропилена на кластере Ag_{20} более предпочтительно, чем образование аллильного радикала, значение энергетического барьера, ведущего к образованию C_3H_6O больше на 20 кДж/моль, чем значение энергетического барьера стадии, снижающей селективность реакции. Допирование Ag_{20} золотом приводит к значительному увеличению энергии активации стадии получения аллильного радикала, однако способствует снижению энергетических барьеров основной стадии.

Таким образом, строение и электронные свойства кластеров определяют форму существования кислорода на поверхности катализатора, что в дальнейшем влияет на механизм протекания реакции окисления пропена. Наличие атомов золота в составе активного центра биметаллического кластера способствует селективному протеканию реакции.

Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере МГУ «Ломоносов». Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 14-01-00310, гранта государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-3171.2014.3.

1. *Huang J., Naruta M.* // Res. Chem. Intermed. 2012 V. 38 P. 1-24.
2. *Данов С.М., Сулимов А.В., Колесников В.А., Овчаров А.А.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 202.
3. *Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Белецкая А.В., Кузьменко Н.Е.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 190-196.

СТЕРИЧЕСКИ ОБЪЕМНЫЕ АРИЛОКСИДЫ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ КАК НОВЫЕ АКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ

Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Бравая Н.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: fevgeny@mail.ru

Металлоценовые каталитические системы – эффективные ионно-координационные катализаторы для синтеза гомо- и сополимеризации олефинов. Наиболее распространенным и эффективным активатором систем является метилалюмоксан (МАО). Однако следует отметить недостатки МАО: высокая стоимость реагента, неопределенность строения соединения, неустойчивость при хранении, а также применение МАО в больших мольных избытках по отношению к металлоцену. Поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных активаторов и подходов к активации металлоценовых комплексов. В работах [1,2], показано, что перспективными с точки зрения активаторов могут быть алумоксаны, модифицированные фенолами со стерически объемными заместителями. Обнаружено, что такие соединения проявляют более высокую активирующую способность по отношению к металлоорганическому компоненту каталитической системы, чем немодифицированные аналоги и обладают высокой химической стабильностью [3]. Нами было сделано предположение, что арилоксиды изобутилалюминия со стерически объемными заместителями также могут проявлять активирующую способность по отношению к металлоценовым катализаторам полимеризации олефинов. Цель представляемой работы состояла в синтезе арилоксилов изобутилалюминия со стерически объемными заместителями и применении их в составе металлоценовых каталитических систем в гомо- и сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиденнорборнен-2.

В работе синтезирован и охарактеризован ряд стерически объемных арилоксидов изобутилалюминия, содержащих третбутильные заместители в 2,4 и 6 положениях арилокси групп(ы). Впервые показано, что такие соединения являются эффективными активаторами металлоценов в гомо- и сополимеризации этилена и пропилена, а также терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиденнорборнен-2. Активирующая способность новых активаторов сопоставима с метилалюмоксаном (МАО). Представлены физико-химические характеристики полученных полиолефинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-02307-а).

1. Kissin Y.V. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 7413.
2. Tritto I., Boggioni L., Sacchi M.C., Dall'Occo T. // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2003. V. 204–205. P. 305.
3. Tran N.H., Devenport S.D.L., Malpass D.B., Rabbit C.S. // *US Patent* 5,329,032 (Jul 1994).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКСИ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ ЗА ОТРАЖЕННЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Дракон А.В.¹, Емельянов А.В.¹, Еремин А.В.¹, Яценко П.И.^{1,2}

¹Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: Mr.Pav1kk@gmail.com

Реакция $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ (1) играет существенную роль в процессах горения и детонации синтез-газа и других видов топлива, содержащих окись углерода. Особенностью данной реакции является очень высокая энергия активации с практически нулевым тепловым эффектом, что приводит к образованию серьезных трудностей в анализе имеющихся экспериментальных данных, а также в их теоретической интерпретации. Поэтому, несмотря на большое количество проделанных на данный момент работ [1-4], однозначных и всеобъемлющих данных по кинетике реакции (1) получить не удалось. Подчас результаты противоречивы, а значения константы скорости отличаются на порядки. Нерешенность проблемы, наряду с ее практической значимостью, делает изучение кинетики этой реакции весьма актуальным с научной точки зрения.

Исследования кинетики реакции окиси углерода с кислородом проводились за отраженными ударными волнами с использованием атомной резонансной абсорбционной спектроскопии в УФ диапазоне на длине волны 130.5 нм (резонансная линия поглощения атома O). Было проведено более 30 результативных экспериментов в температурном диапазоне от 1300 К до 2000 К и давлении 2,5-17 бар в смеси 0.1 % $\text{O}_2 + 0.1$ % $\text{CO} + \text{Ar}$. В качестве источника излучения резонансной линии атома кислорода использовалась проточная микроволновая лампа с рабочей смесью 1 % $\text{O}_2 + \text{He}$ при давлении 20 мбар, в которой создавался разряд твердотельным микроволновым генератором на частоте 2.45 ГГц, мощностью 80 Вт.

По экспериментальным данным были получены температурные зависимости константы скорости реакции (1) при различных давлениях, определена энергия активации этой реакции, равная 167 кДж/моль. Впервые экспериментально обнаружен факт замедления скорости прямой реакции при увеличении давления газа разбавителя. Анализ полученных результатов позволил качественно обосновать наблюдаемое явление процессами тушения активированного комплекса ($\text{CO}:\text{O}_2$) в столкновениях с атомами аргона [5].

1. Koike T., Shock tube studies of the $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-CO}$ reaction by atomic resonance absorption spectroscopy// Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. Vol. 64. P. 1726-1730.
2. Ibragimova L.B., Recommended rate constants of $\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ reactions// Khim. Fiz. 1991. Vol. 10. P. 307-310.
3. Thielen K., Roth P., Stosswellenuntersuchungen zum start der reaktion $\text{CO} + \text{O}_2$ // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 920-925.
4. Шарипов А.С., Исследование процессов воспламенения и горения синтетических топлив в адиабатическом реакторе и за ударными волнами в термически неравновесных условиях // Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н.
5. Кубасов А.А., Химическая кинетика и катализ. Теоретические основы химической кинетики: Издательство МГУ, 2005.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ДИНАМИКА МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ЯМР В ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

Васильев С.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: viesssw@mail.ru

Для ядер со спином $1/2$, помещенных в постоянное магнитное поле, существует два возможных состояния, отличающихся ориентацией магнитного момента относительно поля. Переход между этими состояниями называется одноквантовым переходом. Наличие сильного взаимодействия, такого как диполь-дипольное взаимодействие в твердых телах, приводит к тому, что движения отдельных ядер скоррелированы между собой. В такой системе возможны одновременные переходы нескольких ядер, называемые многоквантовыми, вплоть до числа ядер в данной системе. В отличие от одноквантовых переходов, многоквантовые переходы не могут наблюдаться непосредственно, поэтому для регистрации многоквантовых (МК) когерентностей используется специальная схема двумерного ЯМР эксперимента [1].

В ходе МК эксперимента система в течение определенного времени облучается последовательностью радиочастотных импульсов, в результате чего возбуждаются многоквантовые когерентности. Наиболее распространенной областью исследований с использованием МК ЯМР в твердых телах является пересчет спинов (спин-каунтинг) в кластерах конечного размера.[2,3]. В основе спин-каунтинга лежит факт, что наибольший порядок многоквантовой когерентности, который можно наблюдать, соответствует числу спинов в кластере. Для систем, где взаимодействие спинов не ограничено размерами кластеров, например с однородным распределением спинов, число коррелированных спинов растет неограниченно с увеличением времени возбуждения в МК эксперименте. Помимо величины диполь-дипольного взаимодействия и распределения спинов существенное влияние на развитии МК когерентностей оказывает структура системы спинов [2,3]. Вопрос о влиянии пространственной размерности спиновой системы на эволюцию во времени многоквантовых когерентностей остается актуальным на сегодняшний день [4,5].

Настоящая работа посвящена изучению многоквантовой динамики ЯМР ядер ^1H в гибридных органо-неорганических материалах на основе кремнезема. Образцами служили MQ смолы [6], полученные на основе триметилметоксисилана (ТММС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС), с различным соотношением органической и неорганической составляющей («наногели»), а также аэрогели, полученные на основе метилтриметоксисилана (МТМС). Протоны во всех исследованных объектах принадлежат метильным группам, однако все образцы отличаются содержанием и распределением этих групп. MQ смолы представляют собой кремнеземные частицы, обранные снаружи триметилсилильными группами, в то время как сшитые частицы в аэрогелях образуют набор связанных пор, на поверхности которых находятся метильные группы. Таким образом, с точки зрения диполь-дипольного взаимодействия между ядрами ^1H , исследуемые объекты представляют собой два различных типа поверхностей. Для сравнения также был исследован образец адамантана, как наиболее изученный в литературе пример трехмерной спиновой системы.

1. *J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, A. Pines* J. Chem. Phys. 1985, 83, 2015-2025
2. *K. K. Gleason*, TrAC 1995, 14, 104-112;
3. *C. E. Hughes* Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 2004, 45, 301-313
4. *S. I. Doronin, I. I. Maksimov and E. B. Fel'dman* JETP 2000, 91, 597-609
5. *Y. Mogami*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013,15, 7403-7410
6. *S.G. Vasil'ev, V.I. Volkov, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov* Appl. Magn. Reson., 2013, 44, 1015-1025
7. *C. A. Лермонтов, Н. А. Сипягина, А. Н. Малкова* и др. Журн. Неорг. Химии, 2014, 59, 1641-1644

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИИ МАГНЕТИТА (Fe_3O_4)

Джамбулатов Р.С., Хасбулатова З.С.

Чеченский государственный педагогический университет, Грозный, Россия

E-mail: asldzam@mail.ru

В связи с актуальностью исследований в области поверхностных явлений ферроколлоидов, нами были проведены измерения поверхностного натяжения водной суспензии магнетита (Fe_3O_4). Исследования проводились методом висящей капли, на тензиометре DSA-100 [1,2]. Погрешность измерения не более 1% для водных растворов.

Полученная изотерма поверхностного натяжения магнитной жидкости представляет собой гладкую кривую до области концентрации 10-25% массовой доли твердой фазы. При концентрации ниже 10% массовой доли магнетита, изотерма претерпевает резкое увеличение значения поверхностного натяжения, при этом приблизительно в области концентрации 10-11% твердой фазы суспензии магнетита наблюдается небольшой минимум. Такие минимумы были обнаружены и в водных суспензиях бентонитов [3]. Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно предположить о влиянии на величину поверхностного натяжения структурных изменений происходящих в магнитных коллоидах.

Как известно, магнитная жидкость содержит ПАВ на основе олеиновая кислота, являющимся эффективным стабилизатором суспензии. Обладая способностью образовывать мицеллы при превышении молекулярной растворимости, можно предположить о влиянии критической концентрации мицеллообразования (ККМ) на характер изотермы. Как следует из графика концентрационной зависимости поверхностного натяжения в диапазоне концентрации от 10% до 25% массовой концентрации твердой фазы, значения поверхностного натяжения не претерпевают значительных изменений, что может быть обусловлено наличием в суспензии микрофазы мицелл, переходящих в дисперсионную среду при последующем разбавлении. Согласно этому предположению, дальнейшее уменьшение концентрации суспензии а, следовательно, и концентрации о кислоты, приводит к уменьшению концентрации ПАВ ниже ККМ и значительному росту значения поверхностного натяжения.

Литература

1. Официальный сайт фирмы «KRUSS». <http://www.kruss.de>
2. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Джамбулатов Р.С., Джумаев А.М., Новрабиев Л.М. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100//Труды КНИИ РАН. Грозный, 2012. С. 3-7.
3. Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов. Особенности концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов. Журнал физической химии, 2015, том 89, № 8, с. 1338–1340.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ, $[\text{LnCp}^*_2(\text{RN}=\text{)}_2\text{S}]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Eu}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$)

Дмитриев А.А., Грицан Н.П.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dmitralexy@gmail.com

Лантаниды очень широко используются в современной химии и материаловедении, особенно для создания проводящих, сверхпроводящих и магнитных материалов. Комплексы лантанидов особенно востребованы для создания молекулярных магнитных материалов, в том числе, одно-молекулярных магнитов, поскольку обладают большими магнитными моментами, имеют высокую магнитную анизотропию, характеризуются медленной релаксацией намагниченности, а также часто обладают интенсивной люминесценцией [1]. В данном докладе представлены результаты теоретического исследования электронных и магнитных свойств комплексов $[\text{LnCp}^*_2(\text{RN}=\text{)}_2\text{S}]$ ($1 - 3$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Eu}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$), недавно синтезированных нашими коллегами из ИХХ и НИОХ СО РАН.

Поскольку в случае лантанидов релятивистские эффекты очень велики, то их учет по теории возмущений некорректен. В данной работе для расчета энергий и волновых функций серии спиновых мультиплетов использован метод CASSCF и скалярный релятивистский гамильтониан DKH2. В активное пространство CASSCF включались 8 орбиталей (7 4f орбиталей лантана и SOMO лиганда) и n электронов ($n=6$ для **1**, $n=7$ для **2** и $n=14$ для **3**). На следующем этапе происходит расчет матричных элементов спин-орбитального взаимодействия (COB), и путем диагонализации матрицы COB находят новые уровни энергии и волновые функции состояния системы. Для проведения таких расчетов использовали пакет квантовохимических программ MOLCAS.

Кроме того, были рассчитаны значения компонент g - и D -тензоров состояний комплексов **1** – **3**, характеризующихся псевдо-спином \tilde{S} . Для этого использовали процедуру SINGLE-ANISO, реализованную в пакете MOLCAS. Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов комплексов **1** – **3** были рассчитаны из первых принципов. Кроме того, теоретически исследованы свойства изолированного $[(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{)}_2\text{S}]^*$ в газовой фазе и в растворах CH_2Cl_2 и MeCN , а также атомарных катионов Ln^+ и катионов $1^+ - 3^+$. Магнитные свойства комплексов **1** – **3** проанализированы, учитывая обменные взаимодействия между парамагнитными центрами (катионом Ln^{3+} и радикал-анионом (RA) $[(\text{Me}_2\text{SiN}=\text{)}_2\text{S}]^{\bullet}$).

Было показано, что учет спин-орбитального взаимодействия приводит к очень значительным изменениям энергетического спектра комплексов, которые невозможно рассчитать по теории возмущений. Установлено, что в случае комплексов **1** и **2**, а также катионов, в температурную зависимость магнитной восприимчивости существенный вклад вносит температурно-независимый парамагнетизм (TIP), возникающего из-за индуцированного магнитным полем смешивания основного и возбужденных состояний. Комплексы **1** и **2**, характеризуются слабым ферромагнитным обменным взаимодействием ($J \leq 10 \text{ cm}^{-1}$) между Ln^{3+} и RA. В свою очередь, в комплексе **3** обменное взаимодействие существенно больше ($|J| \geq 50 \text{ cm}^{-1}$) и является антиферромагнитным.

Проведены также расчеты электронных спектров поглощения комплексов в ближней ИК-области, которые соответствуют $f-f$ переходам. Расчетный спектр неплохо согласуется с экспериментом, хотя CASSCF и CASPT2 расчеты переоценивают энергии возбужденных уровней примерно 1000 cm^{-1} . Согласие расчетных и экспериментальных спектров подтверждает гипотезу о формировании комплексов типа $[\text{Ln}^{3+}\text{Cp}^*_2[(\text{Me}_2\text{SiN}=\text{)}_2\text{S}]^*]$.

1. *Benelli C., Gatteschi D. Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides.* – Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

Каморзин Б.Б., Честных Д.С., Безруков Д.С., Бучаченко А.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mr.kamorzin@yandex.ru

Поведение вещества при экстремальных условиях представляет большой интерес как для экспериментальной, так и для теоретической науки. Существующие подходы к описанию кристаллической решетки твердого тела зачастую сводятся к решению электронной задачи, при этом влияние теплового движения игнорируется, когда речь идет о низких температурах. В данной работе на примере кристаллов инертных газов продемонстрирована важность учета этого вклада, который позволяет не только получить существенно отличные параметры решетки при заданных условиях, но и изменить тип этой решетки.

Нами было проведено моделирование кристаллов инертных газов (неон, аргон, криптон, ксенон) в рамках молекулярно-механической модели. Учитывались только парные взаимодействия, которые описывались потенциалами Азиза [1-4], хорошо зарекомендовавшими себя в подобных исследованиях [5-6]. Нами были исследовано несколько подходов к описанию колебательных степеней свободы: модель Эйнштейна, Дебая, а также расчет частот большого кластера (~10.000 атомов) в рамках гармонического приближения. Рассчитанные в различных приближениях функции плотности колебательных состояний использовались для расчетов статистических сумм, что, вкуче с результатами расчета электронной энергии кристалла позволило получить зависимость парциальной свободной энергии решетки от ее структуры, а также внешних параметров — температуры и давления. Был создан комплекс программ на языке C++, позволяющий создавать решетки произвольных сингоний, рассчитывать их энергии с произвольным заданным парным потенциалом взаимодействия, и частоты колебаний во всех использованных приближениях.

Нами было исследовано около двадцати наиболее вероятных типов кристаллических решеток, для каждой из них были определены наиболее устойчивые конфигурации при фиксированных внешних параметрах, что позволило нам получить условия фазовых переходов в исследованных системах. На основании полученных данных были построены фазовые диаграммы для всех исследованных инертных газов в температурном интервале 0-50 К и 0-10 000 атм. Было продемонстрировано, что даже при низких температурах и нормальном давлении недоучет энергии нулевых колебаний может привести к принципиально неверной картине относительной устойчивости кристаллических решеток различных сингоний. В случае неона продемонстрировано влияние изотопного состава на фазовую диаграмму состояния этого инертного газа.

1. Aziz R. A. A highly accurate interatomic potential for argon // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99, no. 6. P. 4518-4525.
2. Dham A. K., Allnatt A., Meath W. J., Aziz R. A. The Kr-Kr potential energy curve and related physical properties; the XC and HFD-B potential models // *Molecular Physics.* 1989. Vol. 67, no. 6. P. 1291-1307.
3. Aziz R., Meath W. J., Allnatt A. On the Ne-Ne potential-energy curve and related properties // *Chem. Phys.* 1983. Vol. 78, no. 2. P. 295-309.
4. Dham A. K., Meath W. J., Allnatt A. et al. XC and HFD-B potential energy curves for Xe-Xe and related physical properties // *Chem. Phys.* 1990. Vol. 142, no. 2. P. 173-189.
5. Геннепт-Майер М. Статистическая механика. Москва: Мир, 1980, 544 с.
6. Hermann A., Schwerdtfeger P. Complete basis set limit second-order Møller-Plesset calculations for the fcc lattices of neon, argon, krypton, and xenon // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, no. 24. P. 244508.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Бирокова А.А.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: LKovalenko90@mail.ru

Ванадиевосурьмяная кислота (ВСК) может быть получена путём допирования полисурьмяной кислоты (ПСК) ионами ванадия. Известно, что ПСК представляет собой мелкодисперсный порошок состава $[(H_3O^+)H^+]Sb_2O_6 \cdot H_2O$, имеет структуру дефектного пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m). Допирование ионами V, VI групп Периодической системы влияет на селективные свойства ПСК. В связи с этим целью работы было исследование ионного обмена H^+/Na^+ в ВСК, определение ионообменной ёмкости. Образцы ВСК были получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом. Содержание ванадат-ионов в растворе после осаждения твердой фазы определяли путём оксидиметрического титрования исследуемых проб. Метод основан на восстановлении VO_3^- ионов до VO_2^+ солью Мора. Точку эквивалентности устанавливали по изменению окраски ред-оксиндикатора дифениламина. В результате полученные образцы ВСК имели состав $[(H_3O^+)H^+]Sb_{1,4}V_{0,6}O_6 \cdot H_2O$. Структурные исследования образцов выполнили на дифрактометре ДРОН 3М (фильтрованное CuK_{α} -излучение) в диапазоне углов дифракции $10 < 2\theta < 70$ град. Ионный обмен H^+/Na^+ проводили в растворах NaOH. К суспензии ВСК одинаковыми порциями приливали 0,5 моль/л раствор NaOH и фиксировали изменение pH. Экспериментальные данные

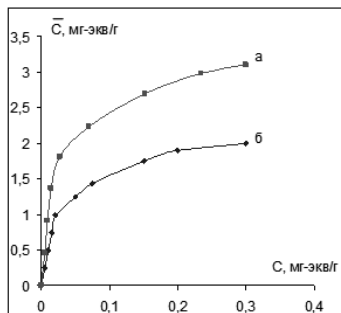


Рис. Изотермы ионного обмена H^+/Na^+ :
а) ПСК; б) ВСК

потенциометрического титрования ВСК позволили построить изотермы ионного обмена (рис.). Согласно литературным данным, ионообменная ёмкость ПСК при ионном обмене H^+/Na^+ составляет 3,1 мг-экв/г. Ионообменная ёмкость ВСК отличается от ПСК (рис.) и составляет 1,9 мг-экв/г.

На рентгенограммах образцов ВСК не наблюдается существенного перераспределения интенсивностей рефлексов с чётными и нечётными индексами и появления дополнительных дифракционных максимумов, присутствует набор дифракционных максимумов, который свидетельствует о том, что эти соединения имеют структуру типа пирохлора. По-видимому, при допировании ПСК ионами ванадия

происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров. При этом ионы ванадия занимают 16с позиции структуры типа пирохлора пр. гр. симм. Fd3m.

Для Na-форм ПСК и ВСК на рентгенограммах фиксируется перераспределение относительных интенсивностей между различными группами рефлексов, что свидетельствует об объёмной сорбции ионов Na^+ . По-видимому, взаимная диффузия происходит путём замещения протонов на ионы металла, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях. При этом образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения.

ИЗОТОПНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ КРЕМНИЯ

Коплак О.В., Моргунов Р.Б.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: o.koplak@gmail.com

Длительные времена спин-решеточной релаксации ядерных спинов ^{29}Si и спин-спиновой релаксации парамагнитных центров в кремнии делает эти кристаллы весьма перспективными для квантового компьютера [1]. Ядерное диполь-дипольное взаимодействие и электронно-ядерное взаимодействие со спинами парамагнитных дефектов являются основными управляющими каналами в кремниевом компьютеринге. Естественными парамагнитными дефектами в кремнии являются атомы кислорода и кислородосодержащие комплексы. Целью работы было установление контроля химических реакций кислорода на поверхности кремния тремя способами: за счет внешнего магнитного поля, внутреннего магнитного поля ядер изотопа кремния ^{29}Si и дополнительного введения дислокаций.

Скорость образования кислород-содержащих комплексов SiO_x , содержащих ядра ^{29}Si со спином $S = 1/2$, на начальном этапе окисления вдвое превышает скорость реакции с участием комплексов, содержащих ядра ^{28}Si и ^{30}Si с нулевыми спинами [2]. Пластическое деформирование изотопно-обогащенных кристаллов ^{29}Si (76%) изгибом при температуре 950°C приводит к формированию парамагнитных дефектов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Спектры электронного парамагнитного резонанса этих дефектов анизотропны и обладают значительной шириной (до 1 кЭ), имеют электронный спин $S=1$ и могут быть идентифицированы как примесные кислородосодержащие дефекты. Количество таких парамагнитных кластеров, образующихся при пластической деформации кристаллов кремния, увеличивается в кристаллах, обогащенных изотопом ^{29}Si . Включение ^{29}Si в кислородные комплексы $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$, которые под действием дислокаций перемещаются в объем образца, способствует обогащению изотопом ^{28}Si и обеднению изотопом ^{29}Si поверхностного слоя. Такие коррелированные изменения профиля распределения ^{29}Si и $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ после пластической деформации наблюдаются методом вторичной ионной эмиссии.

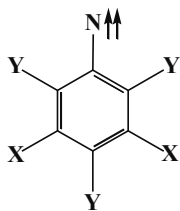
Спин-зависимое окисление поверхности кремния и изотопная селекция атомов, обладающих ядерным спином, могут стать основой технологии очистки поверхности кремния и приготовления наноразмерных участков, заданного химического состава.

1. A. M. Tyryshkin, S. Tojo, J. J. L. Morton, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, T. Schenkel, M. L. W. Thewalt, K. M. Itoh, and S. A. Lyon, Electron spin coherence exceeding seconds in high purity silicon, *Nature Materials* 11, 143, 2012.
2. Koplak O., Morgunov R., Buchachenko A. Magnetic isotope and magnetic field effects on the silicon oxidation, *Chemical Physics Letters*, v. 560, p. 29-31, 2013.

НЕОБЫЧНОЕ ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ ТРИПЛЕТНЫХ ФЕНИЛНИТРЕНОВ

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

Арилнитрены являются удобными модельными системами для исследования магнитных свойств органических высокоспиновых молекул. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования высокоспиновых нитренов $\text{Ar}-(\text{N}\uparrow)_x$ ($X = 1-3$) сыграли важную роль в понимании взаимосвязи структуры с магнитными свойствами триплетных, квинтетных и септетных молекул [1]. Недавно мы впервые наблюдали эффект тяжелого атома в ряду органических ди- и тринитренов с тяжелыми атомами брома [2]. Было показано, что в бромсодержащих высокоспиновых нитренах спин-орбитальная составляющая становится большой и начинает определять величину и знак параметра магнитной анизотропии. В работе [3] нами на примере триплетного мононитрена **Ib**, у которого параметр D составляет 1.369 см^{-1} , было обнаружено сильное возрастание параметра магнитной анизотропии за счет увеличения спин-орбитального вклада (до ~30%) по сравнению с известными триплетными арилнитренами ($D \sim 0.9-1.1 \text{ см}^{-1}$). В продолжение исследований влияния тяжелых атомов на параметр D в органических высокоспиновых молекулах, в данной работе представлены результаты исследования нового мононитрена **Ia**.



Мононитрен	$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{расч.}}$	D^{SO}/D	
Ia (Y = Br X = H)	0.989	1.079	0.086	
Ib (Y = Br X = N ₃)	1.369	1.413	0.298	[3]
Ic (Y = X = H)	0.998	1.003	0.111	[4]

2,4,6-трибромфенилнитрен **Ia** был получен низкотемпературным УФ фотолизом (~297нм) 2,4,6-трибромфенилазида в замороженном растворе метилциклогексана при 15К. К удивлению, определенные из ЭПР спектра параметры D тензора нитрена **Ia**, не показали такое же высокое значение D , как и в случае близкого аналога - мононитрена **Ib**. Сравнение с известными экспериментальными данными и результатами квантовохимических расчетов параметров D для серии мононитренов **Ia – Ic** показало, что мы имеем дело с неизвестным ранее влиянием заместителей из легких атомов в присутствии тяжелых атомов Br на параметр D , а именно, на спин-орбитальный вклад (D^{SO}).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00353 мол.а.

1. EPR of Free Radicals in Solids II, Trends in Methods and Applications, ed. by A. Lund and M. Shiotani (Springer Science and Business Media, Dordrecht, 2012), 390 p.
2. Misochko E.Y., Akimov A.V., Masitov A.A., Korzhagin D.V., Yakushchenko I.K., Chapyshev S.V. JCP (2012), **137**, 064308.
3. Akimov A., Masitov A., Korzhagin D., Chapyshev S., Misochko E., Savitsky A, JCP (2015), **143**, 084313.
4. Sugisaki K., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Kitagawa M. and Takui T., ChemPhysChem (2010), **11**, 3146

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА В СРЕДЕ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Мамедова Г. А.

Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан

E-mail: chinashka89@yahoo.com

Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [1]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить другие по химико-физическим свойствам минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [2, 3].

В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 70–75% основного минерала – морденита. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150°C в течение 3 часов. Затем проводилось их истирание в порошок с размером частиц 20–70 микрон. Гидротермальная обработка проводилась в водных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклаве. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: температура – $100\text{--}300^\circ\text{C}$, концентрация щелочи – 1–3 N, время – 2–100 часов. Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами дериватографического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями.

В результате экспериментов было обнаружено, что исходный цеолит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 1 N при температуре до 100°C в течение 10 часов. При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация исходного цеолита, постепенно превращающая его в гидросодалит через промежуточные фазы, при чем фазы получены в виде наночастиц: морденит → анальцит → филлипсит → скаполит → фожазит → лейцит → гидросодалит. Определены поля кристаллизации, область существования цеолитов при различных температурах в щелочной среде. В растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в широком интервале времени, концентрации термального раствора и температуре образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно.

Интервалы стабильности минералов, полученных при гидротермальной обработке в среде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ представлены в таблице.

Таблица

Интервалы стабильности минералов, полученных при гидротермальной обработке в среде $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Цеолиты	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, N	t, $^\circ\text{C}$	Время, час
Морденит	1,0	100	10
Анальцит	1,0 – 2,0	100	50
Филлипсит	1,5 – 3,0	100 – 200	50 – 100
Скаполит	2,0 – 3,0	100 – 300	10 – 50
Фожазит	1,0 – 2,5	100 – 200	50
Лейцит	2,5 – 3,0	250 – 300	100
Гидросодалит	3,0	300	100

1. *Ахалбедашвили Л. Г.* Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и сверхпроводящих купратов. Дисс. ... док. хим. н., Тбилиси, 2006.
2. *Клюнтина А.Б.* // Изв.Вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. №3. С. 73-77.
3. *Коваль Л.М. Коробецина Л.Л., Восмериков А.В.* Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Учебное пособие: ТГУ, 2001.

МЕЗОПОРИСТЫЙ TiO₂: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Оводок Е.А., Ивановская М.И., Позняк С.К.

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск, Беларусь

E-mail: ovodokea@gmail.com

Исследование направлено на создание функционального материала на основе фотохимически активного TiO₂ с заданной пористой структурой и размером частиц. Оценена способность такого материала выступать в качестве «резервуара» для красителей и люминофоров, а также рассмотрены возможности контролируемого выделения красителя под действием ультрафиолетового излучения или изменения pH в составе «умных» защитных покрытий сенсорного типа.

Формирование структуры диоксида титана изучали методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. На основании полученных данных оптимизированы условия получения материала с требуемыми структурными, адсорбционными и светочувствительными свойствами путем окисления карбида титана азотной кислотой.

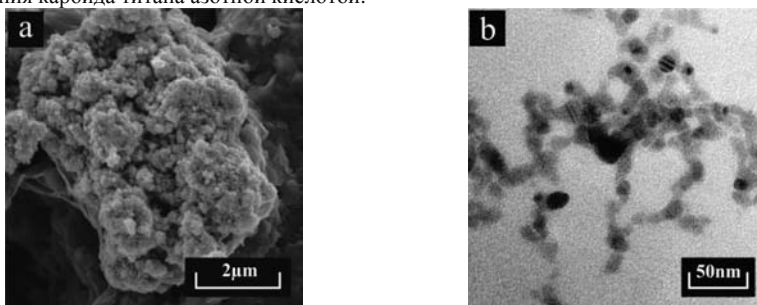


Рисунок 1. Снимки образца TiO₂ полученные сканирующей электронной микроскопией (а) и просвечивающей электронной микроскопией (б)

Осуществлен синтез диоксида титана с высокой удельной поверхностью (353 м²/г) пористостью ($d = 3,4$ нм, $V = 0,3$ см³/г) с размером кристаллического зерна 4 нм, который показал высокую эффективность в адсорбции и фотоокислении красителей (рис. 1). Частицы TiO₂ состоят из кристаллического ядра со структурой анатаза диаметром 4 нм и рентгеноаморфной оболочки толщиной 3–5 нм. В рентгеноаморфной фазе преобладают структурные блоки рутила с высокой разупорядоченностью из-за наличия гидроксильных, нитратно-нитритных, карбонильно-карбоксилатных групп. Наличие этих групп, включенных в структуру октаэдров [TiO_{6-n}X_n], препятствует кристаллизации и укрупнению частиц TiO₂ при нагревании. Показана роль термостимулируемых превращений азот- и углеродсодержащих группировок в формировании пористой структуры продукта. При нагревании наряду с дегидратацией происходит переход ионных форм NO₃⁻ и NO₂⁻, по разному координированных на TiO₂, в радикальные формы – NO₂, NO, NO₂²⁻. При этом увеличивается содержание адсорбированных молекул CO, что сопровождается переходом комплексов с мостиковой формой адсорбции (Ti)₂>CO в линейную форму Ti–CO, а также захват CO в поры.

Данные полученные разными методами исследования позволили сформулировать многостадийный процесс превращения TiC в TiO₂ при воздействии HNO₃.

Работа выполнена за счет финансирования в рамках международного проекта 645662 – SMARCOAT – H2020-MSCA-RISE-2014.

СОЗДАНИЕ ТЕРМОСТАТИРУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ СВЕРХБЫСТРОЙ НАНОКАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ С ЕГО ПОМОЩЬЮ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Рычков А.А.¹, Розенталь М.², Красильников А.В.¹, Иванов Д.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

E-mail: lplayerl@yandex.ru

Метод нанокалориметрии на чипе позволяет проводить калориметрические измерения (ДС и АС) со скоростями нагрева и охлаждения ≥ 100000 К/с [1]. Однако естественное охлаждение образца в данном методе возможно только до комнатной температуры. Известно, что процессы структурообразования во многих частично-кристаллических полимерах протекают при температурах ниже комнатной, что связано с их низкой температурой стеклования. Соответственно, для наблюдения этих процессов с использованием сверхбыстрой калориметрии на чипе недостаточно термостатирования чипа при комнатной температуре, а требуется его охлаждение на более низкие температуры. Помимо собственно проведения наблюдений структурообразования при низких температурах разработка такого низкотемпературного термостата позволит также зафиксировать текущую структуру образца закаливанием для дальнейшего его анализа дополнительными физико-химическими методами, такими как, например, рентгеновская дифракция.

В данной работе применяется уникальная система, позволяющая термостатировать чип нанокалориметра при температурах ниже 0°C . Предлагаемая криоячейка совместима с оборудованием микрофокусной линии ID13 синхротрона ESRF в Гренобле (Франция). На рисунке 1 представлен рабочий вариант криоячейки с охлаждением элементом Пельтье.

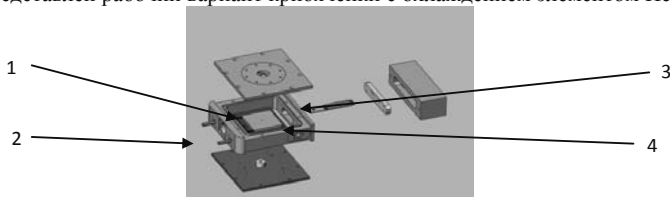


Рисунок 1. Криоячейка с охлаждением элементом Пельтье. 1 – элемент Пельтье, 2 – трубки жидкостной системы охлаждения (жидкий азот/вода), 3 – чип нанокалориметра, 4 – корпус криоячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (УМНИК, договор №9163ГУ/2015).

1. Martin Rosenthal, David Doblaz, Jaime J. Hernandez, Yaroslav I. Odarchenko, Manfred Burghammer, Emanuela Di Cola, Denis Spitzer, A. E. Antipov, L. S. Aldoshin and Dimitri A. Ivanov. *J. Synchrotron Rad.* (2014). 21, 223–228

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ BODIPY ФЛУОРОФОРОВ: ПРОПАГАТОРНЫЙ ПОДХОД

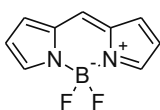
Скитневская А.Д.¹, Трофимов А.Б.^{1,2}

¹Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия;

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия.

E-mail: sktn@mail.ru

Флуорофоры семейства BODIPY характеризуются высокими коэффициентами фотоабсорбции и выходом флюоресценции, являются химически устойчивыми и имеют большое прикладное значение [1]. Не смотря на стабильный интерес к исследованиям электронной структуры и процессов возбуждений в молекулах BODIPY, многие вопросы, связанные с эволюцией их возбужденных состояний по-прежнему остаются открытыми. Решение таких вопросов возможно лишь в рамках современных высокоточных расчетных подходов. Одним из немногих методов, позволяющих проводить такие расчеты при сравнительно невысоких вычислительных затратах является подход поляризационного пропагатора на уровне приближения алгебраического диаграммного построения третьего порядка (ADC(3)) [2], недавно реализованный в программе Q-Chem.



ВЗМО



НВМО

Рис. 1 Незамещенная молекула BODIPY

В целях выяснения возможностей метода ADC(3) нами были проведены расчеты энергий и интенсивностей первых трех вертикальных электронных переходов в простейшей незамещенной молекуле BODIPY (Рис. 1) в рамках приближений ADC(1), ADC(2), ADC(3) и метода уравнений движения для связанных кластеров EOM-CCSD. В расчетах применялся базисный набор *cc-pVDZ*. Геометрические параметры получены методом B3LYP/6-31+G*.

Энергии (эВ) и силы осцилляторов (приведены в скобках, ат. ед.) вертикальных переходов незамещенной молекулы BODIPY (H и L обозначают ВЗМО и НВМО, соответственно)

Переход	ADC(1)	ADC(2)	ADC(3)	EOM-CCSD	Эксперимент
H→L (¹ B ₁)	3.52 (0.7)	2.83 (0.5)	2.53 (0.4)	2.91	2.460
H-1→L (¹ B ₁)	5.13 (0.1)	3.85 (0.2)	3.78 (0.2)	4.19	
H-2→L (¹ A ₁)	5.45 (0.1)	3.95 (0.0)	3.77 (0.0)	4.31	

В рамках всех использованных методов низший по энергии электронный переход соответствует возбуждению с ВЗМО на НВМО и характеризуется высокой интенсивностью, а второму и третьему электронному переходу соответствуют существенно большие энергии и низкая интенсивность. Это в совокупности объясняет ценную особенность BODIPY – наличие одного характерного интенсивного пика в УФ или видимом диапазоне спектра. Расчет энергии первого электронного перехода на уровне ADC(2) и ADC(3) дает хорошее согласие с экспериментальным значением, которое улучшающееся по мере увеличения порядка теории возмущений. Результаты, полученные в рамках ADC(2) близки к EOM-CCSD. На уровне ADC(2) дополнительное улучшение согласия с экспериментом (~ на 0,1 эВ) получено при использовании базисных наборов *aug-cc-pVDZ* или *cc-pVTZ*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант No. 4.1504.2014/К) и РФФИ (Проект No. 16-33-00985).

1. Momeni M.R., Brown A., J. Chem. Theory Comput. – 2015. – 11 (6), pp. 2619-2632.

2. Trofimov A.B., Stelter G., Schirmer J., J. Chem. Phys. – 2002. – 117 (14), pp. 6402-6410.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ИНТЕРМЕДИАТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Соловьев А.И.

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия*

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: solovyev@kinetics.nsc.ru

Дитиолатные комплексы металлов широко используются в современной науке. Они находят применение в производстве координационных полимеров, синтезе солнечных батарей и создания полупроводниковых сульфидных пленок. Отдельный интерес представляет использование этих комплексов для разработки перспективных фотохромных систем. Несмотря на то, что химия и спектроскопия дитиолатных комплексов хорошо исследована, фотохимические реакции этих соединений малоизучены. Тем не менее в литературе можно встретить работы посвященные определению механизма появления интермедиатов в фотохимии дитиолатных комплексов [1] методом импульсного фотолиза, однако точное строение этих промежуточных частиц остается неизвестным.

Современные квантово-химические методы позволяют подтвердить полученные данные квантово-химическими расчетами. Проведенные исследования спектральных и кинетических характеристик активных промежуточных частиц, образующихся в фотохимических превращениях комплексов данного класса [2], а также квантово-химические расчеты их характеристик позволят показать правильность предполагаемых механизмов.

Цель данной работы – определение точной геометрии и расчет электронного спектра поглощения для дитиокарбаматных комплексов переходных металлов, интермедиатов и конечных продуктов их фотохимических реакций.

В данной работе проводились расчеты в программе Gaussian 09 дитиокарбаматных комплексов $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ и $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{n-Bu}_2\text{NCS}_2)_2$ и нескольких интермедиатов их фотолиза. Расчет точной геометрии проводился с помощью теории функционала плотности - методом DFT (Density functional theory). Для повышения точности был сделан учет эффекта растворителя согласно модели PCM. Полученную геометрию использовали для расчета электронного спектра методом TDDFT (Time-dependent density functional theory). Проведенные расчеты велись в приближениях обменных функционалов B3LYP и PBE с использованием различных базисов волновых функций.

1. Plyusnin V., Kolomeets A., Grivin V., Larinov S., Lemmetyinen H. // J. Phys. Chem. A. – 2011. V. 115. P. 1763–1773.
2. Коломеец А.В. Фотохимия дитиолатных комплексов меди (II) и никеля (II): Дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 // Новосибирский гос. ун-т. – Н-ск., 2012. – 149 с

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ КОМПЛЕКСА $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$

Ткаченко В.Ю.^{1,2}, Джабиева З.М.¹, Шилов Г.В.¹, Джабиев Т.С.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе для создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива. Установлено, что использование в синтезах неорганических полиоксометаллатных лигандов, а также различных противокатионов (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), при замене которых стехиометрический состав комплекса может изменяться, определяющим образом влияет на стабильность и активность катализаторов.

В данной работе приведен синтез биядерного оксохлоридного комплекса Ru(IV) и его взаимодействия с LiCl в 2.5 М растворе HCl. Реакция связывания Ru(IV) из кислого раствора приводит к образованию нового кластерного соединения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ (**1**), молекулярная структура которого установлена методом РСА. Кристаллы тетрагональные, пр. гр. $I-42m$, $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \text{ \AA}$, $V = 852.18 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Она состоит из слоев, параллельных плоскости xy , образованных октаэдрами $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$ и $[\text{LiCl}_6]^{5-}$. Кристаллическая структура на супрамолекулярном уровне формируется за счет образования пар несимметричных вторичных относительно более слабых связей $\text{Li}\dots\text{Cl}$ в анионе $[\text{LiCl}_6]^{5-}$ с двумя соседними октаэдрами $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$ с образованием хлорных мостиков, что приводит к искажению $[\text{LiCl}_6]^{5-}$. Искаженные полиэдры $[\text{LiCl}_6]^{5-}$, соединяясь друг с другом через вершины и ребра, образуют сложный трёхмерный каркас с протяженными каналами вдоль направления структуры, в которые направлены атомы рутения. Атомы лития находятся в октаэдрических пустотах слоя с более рыхлой упаковкой, неподеленные электроны которых направлены в каналы образующегося каркаса и обращены к атомам рутения.

Исследованиями ТГА, ИК- и электронной спектроскопии кластера (**1**) установлены высокая термостабильность, сохранение биядерной структуры в кислой среде. Показано, что литиевая соль комплекса **1** более стабильна, чем соли с другими катионами в условиях проведения реакции окисления воды. Кластер **1** оказался высокоактивным и стабильным в катализе реакции окисления воды соединениями Ce(IV). Число оборотов катализатора (TON) в реакции достигает 260 за три часа.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ $MFe_5(MoO_4)_7$, $M_2Fe_2(MoO_4)_3$ И $M_4Fe(MoO_4)_3$ ($M=Rb, Cs$)

Чимитова О.Д.¹, Намсараева Т.В.², Сарапулова А.Е.³, Базаров Б.Г.^{1,4},
Атучин В.В.⁵, Михайлова Д.А.⁶, Базарова Ж.Г.^{1,4}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

² Центр эпидемиологии и гигиены в Республике Бурятия, Улан-Удэ, Россия

³ Технологический институт Карлсруэ, Германия

⁴ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

⁵ Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

⁶ Институт твердого тела и материаловедения им. Лейбница, Дрезден, Германия

E-mail: chimitova_od@mail.ru

Сложные молибдаты, содержащие щелочные и 3d элементы весьма привлекательны в качестве новых материалов, обладающих магнитными, каталитическими, интеркаляционными и ионопроводящими свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллизации и изучению физико-химических свойств железосодержащих двойных молибдатов. Системы $M-Fe^{II, III}-Mo-O$ ($M=Rb, Cs$) были изучены в условиях вакуума и получены двойные молибдаты: $M_2Fe_2(MoO_4)_3$, $MFe_5(MoO_4)_7$ и $M_4Fe(MoO_4)_3$ [1]. Рентгеноструктурное исследование (РСТА) монокристаллов проведено на автодифрактометре Bruker D8 VENTURE ($MoK\alpha$ – излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta=70^\circ$) при комнатной температуре.

$MFe_5(MoO_4)_7$ ($M=Rb, Cs$) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. P21/m, Z=2). Структура состоит из FeO_6 -октаэдров и Fe_4O_{18} -блоков (из FeO_6 -октаэдров, сочлененных ребрами). MoO_4 -тетраэдры в структуре изолированы и соединяются общими кислородными вершинами с FeO_6 -октаэдрами. Кристаллическая структура $M_2Fe_2(MoO_4)_3$ относится к кубическому лангбейниту (пр.гр. P213, Z=4). Основу структуры составляет ажурный трехмерный каркас из чередующихся Mo -тетраэдров и Fe -октаэдров, сочлененных общими вершинами. Способ этого сочленения таков, что в каркасе образуются крупные эллипсоидальные полости, в каждой из которых помещаются два атома рубидия. $M_4Fe(MoO_4)_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр.гр. P63/mmc, Z=2). Двойной молибдат $M_4Fe(MoO_4)_3$ имеет слоистое строение, каждый слой образован чередующимися MoO_4 -тетраэдрами и FeO_5 -бипирамидами, соединенными общими кислородными вершинами, при этом атомы Fe и $Mo(2)$ располагаются в узлах почти плоской правильной гексагональной сетки, параллельной (001) и совпадающей с плоскостью m.

Магнитные измерения для $MFe_5(MoO_4)_7$ проводились с использованием SQUID-магнитометрии при температурах 0–400 К в магнитных полях 500 Ое.

На температурных зависимостях намагниченности двойных молибдатов $MFe_5(MoO_4)_7$ ($M=Rb, Cs$) наблюдаются различия между нулевым магнитным полем и ненулевым магнитным полем ниже 10 К, которое можно отнести к ферро- и ферри- магнитным взаимодействиям. При более высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса $M(T)=C/(T-\theta)+M_0$. Двойные молибдаты $M_5Fe(MoO_4)_7$ являются парамагнитными при комнатной температуре и проявляет при низких температурах (ниже 10К) ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия. $RbFe_5(MoO_4)_7$ представляет собой антриферромагнетик со сложной магнитной структурой. Два магнитных поля вызваны переходами для Rb-соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-38-00184.

1. *Touyana Namsaraeva, Bair Bazarov, Daria Mikhailova et al. Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 2832-2841.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДОНОРЫ МОНООКСИДА АЗОТА – СОЛИ С КАТИОНОМ $[(SC(NH_2)_2)_2Fe(NO)_2]^+$ И ХЛОРИД-, ПЕРХЛОРАТ-АНИОНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

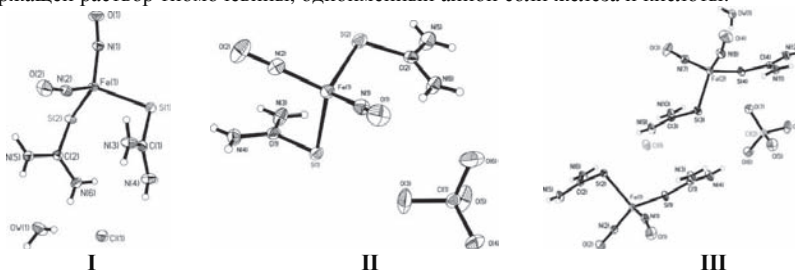
Шматко Н.Ю., Корчагин Д.В., Таланцев А.Д., Шилов Г.В., Моргунов Р.Б., Ованесян Н.С.,
Санина Н.А., Алдошин С.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: natashashmatko@gmail.com

Поиск новых координационных железосодержащих соединений, а именно, динитрозильных комплексов железа (ДНКЖ), представляет интерес как с точки зрения решения медико-социальных проблем - создания инновационных лекарственных препаратов направленного фармакологического действия, так и с точки зрения фундаментального изучения связи Fe-NO, особенностей координации NO групп, влияния природы структурообразующих фрагментов на свойства в твердой фазе и растворах представителей этого класса экзогенных доноров NO. Катионные формы ДНКЖ были впервые получены в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН [1, 2] и показали свою эффективность в качестве перспективных противоопухолевых агентов [3]. Комплексы являются также интересными объектами для исследования особенностей строения фармакофора $\{Fe(SR)_2(NO)_2\}$, получения информации об электронном, спиновом состоянии и магнитных свойствах [4].

Комплексы **I** и **II** получены прямым нитрозилированием реакционной смеси, содержащей раствор тиомочевины, одноименный анион соли железа и кислоты.



Впервые в работе показано, что использование разных кислотных остатков с близкими значениями констант диссоциации, в частности, $Fe(ClO_4)_2$ и HCl , приводит к формированию структуры с двумя динитрозильными катионами и двумя противоионами различной химической природы одновременно (комплекс **III**).

Сравнение структурных параметров **I-III** показало, что в зависимости от природы противоиона в комплексе изменяется конформация катиона $[(SC(NH_2)_2)_2Fe(NO)_2]^+$, что, вероятно, связано с легкостью вращения лигандов тиомочевины вокруг связей Fe-S и S-C. Как оказалось, магнитные свойства комплекса **I** и **II** полностью соответствуют тем, которые можно было бы ожидать для одного чистого спина $S=1/2$, в случае же комплекса **III** величина эффективного момента $\mu_{eff} = 2.7$ мв близка к теоретической оценке эффективного момента для двух невзаимодействующих спинов $S = 1/2$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00272).

1. N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, N.Yu. Shmatko, et al., Inorg. Chem. Comm., 49, 44 (2014).
2. N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, N.Yu. Shmatko, et al., New J. Chem., 39, 1022 (2015).
3. N.A. Sanina, N.Yu. Shmatko, D.V. Korchagin, et al., J. Coord. Chem., 69, 5, 812 (2016).
4. S.M. Aldoshin, R.B. Morgunov, A.V. Palii, et al., Appl. Magn. Res., 46, 12, 1383 (2015).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия,

E-mail: fedor_varoshenko@mail.ru

Гетерополикислоты известны как хорошие протонные проводники [1]. Перспективным соединением для создания ионообменных и протонпроводящих материалов является полисурьмяная кислота (ПСК) [2], которая, согласно [3], кристаллизуется в рамках структуры типа пирохлора и имеет состав $Sb_2O_5 \times nH_2O$, где $2 \leq n < 6$. Следует отметить, что часто приводимый в литературе состав ПСК $Sb_2O_5 \times 3H_2O$ не удовлетворяет критерию структуры типа пирохлора $A_2B_2X_6X'$ и нуждается в уточнении. Действительно, анионный каркас ПСК формируется из $[SbO_3]^-$ октаэдров, которые несут отрицательный заряд, и для устойчивости структуры необходимо наличие ионов - «стабилизаторов», которыми, согласно [4], могут быть H^+ , H_3O^+ .

В ряде работ отмечается, что протонная проводимость ПСК зависит от способа получения и влажности окружающей среды. При этом состав протонгидратной подрешетки ПСК может изменяться в широких пределах и влиять на протонную проводимость соединения. Согласно [3], при нагревании ПСК (296 – 480 К) происходит удаление молекул воды, и при температуре 480 К формируется фаза состава $Sb_2O_5 \times 2H_2O$ (P₁- фаза), которая устойчива в указанном температурном интервале. Для решения вопроса о структуре и составе ПСК и P₁ – фазы и уточнения распределения ионов по правильной системе точек пр.гр.симм Fd3m были проведены рентгеновские исследования на дифрактометре Bruker D8 Advance в интервале углов 2θ от 13⁰ до 80⁰. Для расчета структурных параметров использовали метод Ритвельда и программу Powder Cell V. 2.4 и GSAS+EXPGUI.

Образцы ПСК были получены по известной методике [2]. На рентгенограммах ПСК и P₁- фазы наблюдается набор дифракционных максимумов, удовлетворительно описывающийся в рамках кубической сингонии, а анализ законов погасания рефлексов позволяет заключить, что ПСК и P₁- фаза имеют структуру типа пирохлора пр.гр.симм Fd3m. Удаление молекул воды из ПСК сопровождается уменьшением параметра элементарной ячейки от 1,0369 нм (ПСК) до 1,0345 нм (P₁- фаза) и перераспределением относительной интенсивности рефлексов с четными и нечетными индексами. Это свидетельствует о том, что молекулы воды занимают определенные кристаллографические позиции и находятся в структуре ПСК.

Проведенные расчеты структурной амплитуды позволяют предположить следующие составы ПСК и P₁- фазы и распределение ионов по позициям кристаллической структуры: в ПСК ионы Sb^{5+} расположены в 16c, анионы O^{2-} и OH^- группы - в 48f - позициях, ионы оксияния и молекулы воды образуют комплексы $H_5O_2^+$ и располагаются в 8b – позициях. При нагревании происходит деструкция аквадородного иона и удаление молекул воды. При этом ионы оксияния располагаются в 8b – позициях. Состав ПСК и P₁- фазы можно представить формулами: $[H_5O_2]Sb_2O_5(OH)$ и $[H_3O]Sb_2O_5(OH)$, соответственно.

1. А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский и др. / Успехи химии, 2012, Т. 81, № 3, 191.
2. F.A. Yaroshenko, V.A. Burmistrov // Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 8, p. 783.
3. D. Klestchov, V. Burmistrov, et.al / Journal of Solid State Chem., 1991, Vol. 94, p. 220.
4. В.А. Бурмистров и др. / Журн. неорг. хим. 1985. Т. 30, № 8, С. 1959.

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ И
НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГОСТЬ-ХОЗЯИН СПИНОВЫХ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ С КУКУРБИТУРИЛАМИ.

Габидинова Р.Ф., Мешков Б.Б., Лившиц В.А.

Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: regi.regi994@gmail.com

Кукурбитурилы (CB[n]), новый класс кавитандов, в последние годы привлекают большое внимание благодаря их способности образовывать прочные и селективные комплексы гость-хозяин (г/х) с различными органическими молекулами в водной фазе. Во многих случаях при включении в полость CB[n], изменяются также фотофизические свойства, прежде всего, флуоресценция молекул-гостей. Эти особенности открывают возможность использовать CB[n] в качестве молекулярных рецепторов в хемо- и биосенсорах. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют большие макроциклы, содержащие 7 и 8 колец (соответственно CB[7] и CB[8]), поскольку они могут включать достаточно большие молекулы, либо две молекулы гостей, выполняющих соответственно функции аналита и индикатора, изменяющего свои спектральные свойства при связывании аналита.

В настоящей работе исследована возможность получения и свойства таких тройных комплексов, содержащих в качестве индикаторов спиновые или флуоресцентные зонды, а в качестве аналитов – биологически важные органические молекулы. В качестве спиновых зондов использовались нитроксилы разной структуры: нейтральный радикал Темпо, положительно заряженный тетраалкиламмоний-Темпо и спин-меченый индол, а в качестве аналитов – алифатические и ароматические аминокислоты, нафтол, нафтиламин и нафталин. Об образовании тройных комплексов свидетельствовало изменение локальной полярности окружения и вращательной подвижности спинового зонда, причем знак этих изменений (увеличение, уменьшение или отсутствие изменений) зависели от природы аналита. Кроме того, для ряда аналитов, в основном гидрофобных аминокислот, триптофана и глицина, наряду со стандартным триплетным спектром с величиной СТВ $a_N/3$ обнаружен дополнительный спектр из семи компонент сверхтонкой структуры с расщеплением $a_N/3$, свидетельствующий о возникновении агрегатов из трех эквивалентных комплексов г/х. Изучение спинового обмена комплексов г/х с парамагнитным водорастворимым комплексом триоксалата хрома в сочетании с данными по локальной полярности и подвижности позволило судить о локализации репортерской NO группы в тройных комплексах г/х. В случае флуоресцентных аналитов методами флуоресценции изучено образование соответствующих бинарных комплексов с CB[7] и CB[8]. Пространственная структура и относительные величины энергий комплексообразования бинарных и тройных комплексов г/х определены путем квантово-химических расчетов методом РМ-3.

Полученные результаты представляют интерес для построения сенсоров на основе тройных комплексов г/х.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-03-00163.

ПРОВОДИМОСТЬ ИЗОГНУТЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ДИРАКОВСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Колесников Д.В., Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г.

Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

E-mail: denkolesnikof@yandex.ru

Проблема создания наноструктур с определенными свойствами и геометрическими размерами является одной из важнейших научных задач XXI века. Углеродные нанотрубки играют одну из ведущих ролей в современной электронике, поскольку обладают уникальными электронными и механическими свойствами. Помимо того, они обладают высокой жесткостью и прочностью, а также высокими показателями электро- и теплопроводности. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований в области углеродных наноструктур направлена на установление зависимости между их геометрическими и физическими свойствами [1].

Для расчетов электронных энергетических свойств однослойных углеродных нанотрубок используется множество различных методов, однако все они обычно применяются к плоскому графитовому слою, формирующему нанотрубку; в теоретических моделях считается, что углеродные слои бесконечны в двух направлениях и для них вводятся граничные условия Борн-Кармана. В данной работе проводится исследование влияния изменения геометрии на проводимость углеродных наночастиц.

Дисперсионное соотношение для электронов в нанотрубке в окрестности К-точки имеет линейный характер. Это позволяет применить для описания динамики электронов уравнение Дирака, которое содержит характеристики пространства, определяемые геометрией системы. Для их определения используется обобщение теорий полей со спином $\frac{1}{2}$ на случай искривленного пространства-времени. Одной из основных моделей для расчета электронной проводимости в теории металлических систем является однозонная модель Хаббарда [2]. В рамках данной модели гамильтониан содержит только два слагаемых: кинетический член, соответствующий туннелированию частиц между узлами элементарной решетки, и слагаемое, соответствующее внутривузельному взаимодействию частиц.

Учет кривизны поверхности приводит к появлению в энергетическом спектре нанотрубок запрещенной зоны величиной порядка 1-2 eV. При увеличении диаметра нанотрубок ширина запрещенной зоны уменьшается. Таким образом, учет кривизны поверхности может привести к изменению проводящих свойств углеродной нанотрубки.

Расчеты показывают, что распределение электронов не зависит от типа узла решетки. Поправка к проводимости изогнутой нанотрубки убывает с увеличением температуры. Помимо того, величина поправки уменьшается при увеличении радиуса кривизны нанотрубки. Вычисления показывают, что в случае нанотрубок достаточно большого радиуса или малой кривизны, поправка к электронной проводимости становится малой и ей зачастую можно пренебречь.

Рассмотренный метод позволяет рассчитывать поправки к удельной электронной проводимости прямых и изогнутых углеродных нанотрубок, а также более сложных по своей геометрической структуре наночастиц.

1. *Елецкий А.В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук.* – 2009. – Т. 179. №3. – С. 225-242.
2. *Ivanchenko G.S., Lebedev N.G.* Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotubes in the Framework of the Hubbard Model // *Physics of the solid state.* - 2007. - Vol.49. – No.1. – p. 189-196.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ГИДРОЗОЛЯХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Малова А.В., Белова И.А., Васин А.Г.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
E-mail: mlvanastasija@yandex.ru*

Золь-гель технология, которая в последнее время является одним из самых распространенных способов получения наноматериалов, в классическом варианте включает в себя стадию гелирования (перехода золя в гель). Этот переход можно осуществить различными методами, например концентрированием дисперсной системы или введением структурирующих добавок. Однако введение посторонних примесей, пусть даже и в небольших количествах, может привести к изменению ряда свойств готового материала и тем самым ограничить его применение.

В последнее время в литературе все чаще встречаются работы, посвященные получению золей, гелей, тонких пленок и порошковых наноматериалов на основе редкоземельных соединений [1, 2].

Данная работа посвящена золям кислородсодержащих соединений РЗЭ (в частности иттрия, европия и гадолиния). Гидрозоли вышеупомянутых редкоземельных соединений синтезировали методом конденсации [3]. В ходе проведенных исследований (изучение коагуляции электролитами, вискозиметрия) была обнаружена высокая склонность синтезированных систем к структурообразованию. При концентрировании гидрозолей на ротонном испарителе при температуре 40 - 45 °С гелеобразование у золей кислородсодержащих соединений иттрия наблюдалось при концентрации дисперсной фазы равной 80,0 г/л, а в случае европия и гадолиния уже при 30,0-40,0 г/л. Необходимо отметить, что полученные гели имели тиксотропные свойства. В таблице 1 приведены некоторые характеристики объектов исследований.

Таблица 1. Сравнительные характеристики гидрозолей.

Характеристика	Редкоземельный элемент		
	Y	Eu	Gd
Концентрация дисперсной фазы (золь), г/л (в пересчете на оксид)	28,0	20,0	18,0
Диаметр частиц, нм	70	130	180
Концентрация дисперсной фазы (гель), г/л (в пересчете на оксид)	80,0	40,0	30,0
Плотность геля, г/см ³	1,056	1,057	1,033
Потеря массы геля при высушивании (110 °С), %	79,6	89,5	91,6

В процессе термообработки гелей при 110 °С испаряется вода, находящаяся в свободном состоянии. Если произвести соответствующие расчеты, то становится очевидно, что в высушенных образцах содержится довольно большой процент связанной воды. Таким образом, можно сделать вывод о наличии на поверхности частиц дисперсной фазы развитых гель-слоев, которые играют важную роль в структурообразовании.

1. *C. Picard, N. Geum, et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, 16, 5309.*
2. *D. Dosev, M. Nichkova et al. // Nanotechnology, 2007, V. 18, Iss. 5, p. 055102.*
3. *Белова И.А., Куенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. // Коллоид. журн. - 2008. - Т. 70. - № 5. - С. 601-606.*

ФОТОУПРАВЛЯЕМОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ФЕНОКСИАНТРАХИНОНА

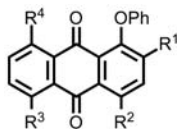
Мартьянов Т.П.¹, Клименко Л.С.², Ушаков Е.Н.¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: martyanov89@yandex.ru

Фотоуправляемые ионофоры (ФИ) представляют интересный класс оптических молекулярных сенсоров, хромофорный фрагмент которых под действием света способен подвергаться обратимым структурным изменениям, а ковалентно связанный с ним ионофорный фрагмент, селективно связывать катионы металлов или другие частицы. Необходимым условием дизайна ФИ является влияние фотоиндуцированных структурных изменений на устойчивость комплексов ионофорной части молекулы. Подобные соединения могут быть использованы для разработки фотофармакологических препаратов, фотоуправляемой экстракции, фоторефрактивных и фоточувствительных ионопроводящих материалов [1]. К настоящему времени в дизайне ФИ было использовано несколько типов обратимых фотореакций, таких как геометрические фотоизомеризации диарилэтиленов, азобензола и тиоиндиго, валентные фотоизомеризации спиросоединений и хроменов, фотодигетарилэтиленов и др. [2]. Однако в литературе отсутствуют примеры синтеза ФИ на основе обратимой арилтропной фотоизомеризации *перу*-арилокси-*n*-хинонов, которая характеризуется сильным фотохромным эффектом, большими квантовыми выходами и высокой термической стабильностью фотореакции.



1a: R¹ = -O(C₂H₄O)₄CH₃, R² = H, R³ = H, R⁴ = H;

1b: R¹ = H, R² = -O(C₂H₄O)₄CH₃, R³ = H, R⁴ = H;

1c: R¹ = H, R² = H, R³ = -O(C₂H₄O)₄CH₃, R⁴ = H;

1d: R¹ = H, R² = H, R³ = H, R⁴ = -O(C₂H₄O)₄CH₃.

Нами впервые синтезированы полиэфирные производные 1-феноксиантрахинона **1a–d**. Для соединений **1b,c** измерены квантовые выходы прямой и обратной реакции арилтропной фотоизомеризации и константы устойчивости комплексов *para*- и *ана*-хиноидных изомеров с катионами натрия и кальция в ацетонитриле. Установлено, что *ана*-хиноидные фотоизомеры эффективнее связывают катионы металлов, чем исходные *para*-изомеры, что позволяет отнести соединения **1b,c** к ФИ. Обнаружено, что ионы Ca²⁺ активируют темновую изомеризацию *ана*-хинона в *para*-хинон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00708 мол_а).

1. Kimura K., Sakamoto H., Nakamura M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. № 2. P. 225-245.
2. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 1. С. 39-58.

ДИНАМИКА РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТРИАДАХ

Михайлова Т.В., Михайлова В.А.

Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

E-mail: mixailovavolsu@gmail.com

В рамках многомерной стохастической модели исследована динамика сверхбыстрого фотоиндуцированного разделения зарядов в молекулярной донорно-акцепторной триаде, включающей донор (D) и 2 акцептора (A_1, A_2). Примером такой молекулярной системы является фотосинтезирующий реакционный центр, в котором под воздействием света происходит последовательный перенос электрона по цепочке вторичных акцепторов: $DA_1A_2 \xrightarrow{h\nu} D^+A_1A_2 \xrightarrow{i} D^+A_1^-A_2 \xrightarrow{ii} D^+A_1A_2^-$. Модель учитывает реорганизацию растворителя и внутримолекулярных колебаний триады, а также их релаксацию.

Система стохастических уравнений Смолуховского для функций распределения трех состояний (электронно-возбужденного состояния триады $D^+A_1A_2$, образующегося вследствие фотовозбуждения донора (реагенты), и двух состояний продуктов, промежуточного ($D^+A_1^-A_2$) и конечного ($D^+A_1A_2^-$), заселяемых вследствие первичного и вторичного разделения зарядов) для дебаевского растворителя решалась аналитически методом функции Грина. Это позволило получить аналитическое выражение для вероятности горячего переноса электрона на вторичный акцептор W_{p3} , учитывающее распад продуктов реакции, и количественно оценить масштаб влияния основных параметров модели на данный процесс. Сделано обобщение полученного выражения для вероятности разделения зарядов на случай, когда релаксация среды описывается несколькими временами.

Численное исследование показало: (1) в растворителях с двумя временами релаксации вероятность горячего переноса электрона с первичного акцептора на вторичный всегда больше, чем в растворителях с одно экспоненциальной релаксацией; (2) распад конечных продуктов реакции может ускорить разделение зарядов в триаде на горячей (неравновесной) стадии, а распад промежуточных продуктов блокирует этот процесс; (3) W_{p3} зависит от угла между направлениями координат реакции, соответствующих переносу электрона на первичный акцептор и с первичного акцептора на вторичный. Работа поддержана Российским научным фондом (№ 16-13-10122).

1. *Mikhailova V.A., Ivanov A.I.* Effect of relaxation of intramolecular high-frequency vibrational mode on nonthermal electron transfer probability. Stochastic point-transition approach. // *Journal of Physical Chemistry*. 2007. V.111. P. 4445-4451.

2. *Иванов А.И., Михайлова В.А.* Влияние распада продуктов на вероятность нетермических переходов в реакциях переноса заряда. // *Химическая физика*. 2008. Т.27. №7. С 18-25.

3. *Михайлова Е.А., Михайлова В.А.* Вероятность горячего переноса заряда на вторичный акцептор. В сборнике: *Фундаментальные и прикладные науки сегодня. Материалы III международной научно-практической конференции*. Научно-издательский центр «Академический». North Charleston, SC, USA, 2014. V.2. P.123-124.

4. *Mikhailova T.V., Ermolenko I.P., Mikhailova E.A., Mikhailova V.A.* Charge separation probability in donor-acceptor triad. В сборнике: *Фундаментальная наука и технологии - перспективные разработки. Материалы VI международной научно-практической конференции*. Научно-издательский центр «Академический». North Charleston, USA. 2015. С. 206-209.

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Образцова Н.А., Курмаз С.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: obrazcova-nadezh@mail.ru

Применение фуллерена C₆₀ ограничено его низкой растворимости и высокой склонности к самоагрегации в полярных средах. В настоящее время для решения этих проблем используют подходы супрамолекулярной химии, в основе которых лежат процессы спонтанной агрегации полимерных коллоидов (мицелл, везикул) и фуллерена в растворах. Амфифильные блок-сополимеры линейного строения, образующие в соответствующих растворителях мицеллы, хорошо подходят для этих целей. Однако их синтез – трудоемкий и сложный процесс. В настоящей работе для получения гибридных макромолекулярных структур фуллерена C₆₀ (ГМС) впервые предложены сополимеры N-винилпирролидона (ВП) и диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ); их молекулярная структура близка к блок-сополимерам, а гидрофобная часть макромолекул содержит ответвления.

Сополимеры ВП были получены радикальной сополимеризацией в растворе в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола (ДТ) при различных мольных соотношениях реагентов [1]. Дифильность макромолекул и способность к образованию агрегатов варьировали в широком диапазоне, изменяя содержание гидрофобных метакрилатных звеньев, в том числе с длинными алкильными заместителями (гексилметакрилат, циклогексилметакрилат, лаурилметакрилат), а также групп -SC₁₀H₂₁, входящих в полимерные цепи в результате реакции передачи цепи на ДТ. Показано, что в полярных растворителях (изопропанол, вода и их смеси различного состава) сополимеры ВП формируют агрегаты мицеллярного типа с ядром, образованным гидрофобными ветвящимися фрагментами полимерных цепей. Размер таких агрегатов определялся соотношением, молекулярной массой сополимеров и природой растворителя.

В результате спонтанной агрегации полимерного коллоида и C₆₀ в полярных средах получали ГМС, в которых фуллерен удерживался ядром полимерной частицы за счет гидрофобных или донорно-акцепторных взаимодействий. Установлено влияние строения сополимера, его фракций и их концентрации в растворах, соотношения сополимер : C₆₀, а также природы растворителя и его состава на особенности формирования ГМС в полярных средах. Показано, что фракции сополимеров с $M_w \sim 10^4$, обогащенные звеньями диметакрилата, наиболее эффективны для создания стабильных в изопропанол (ИПС) гибридных структур, содержащих ~2 мас.% молекулярно диспергированного фуллерена. В них C₆₀ длительное время сохранял электронную структуру и способность к изотропному вращению. Присутствие воды в смеси с ИПС стимулирует образование ГМС, в которых C₆₀ существует также в форме кластеров, имеющих кристаллическую природу.

Полученные ГМС образовывали в воде стабильные коллоидные растворы. В их абсорбционных спектрах либо не наблюдались, либо отмечались мало выраженные полосы поглощения фуллерена при $\lambda \sim 260$ и 330 нм в результате его связывания с полимерными цепями за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Стабильность гибридных структур и их гидродинамический радиус в воде зависели от строения полимерной матрицы и содержания C₆₀. Гибридные структуры фуллерена на основе биосовместимых сополимеров ВП разветвленной топологии представляют интерес как перспективные объекты биомедицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-01125 мол_а).

1. Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., Perepelitsina E.O., Shilov G.V., Anokhin D.V., Pechnikova E.V. // *Materials Today Communications*. V. 4. 2015. P.130–140.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНDESCЕНЦИИ ДЛЯ IN SITU ИЗМЕРЕНИЙ РАЗМЕРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ФОРМИРУЮЩИХ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Михеева Е.Ю., Селяков И.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: ivan_sel@yahoo.com

Метод лазерно-индуцированной инканDESCенции (ЛИИ) в последние два десятилетия активно развивается для измерения размеров наночастиц сажи образующихся в пламенах, ДВС и при производстве техуглерода [1]. Данная работа посвящена развитию четырехканального метода ЛИИ для измерения размеров углеродных наночастиц, синтезированных при пиролизе смеси 0,5% бензола и аргона за отраженной ударной волной (ОУВ) в ударной трубе (УТ). Условия за ОУВ: $P_5=4-5$ бар, $T_5=1600-2400$ К. Метод ЛИИ заключается в анализе теплового излучения от нагретых лазерным импульсом частиц. В качестве источника нагрева выступал импульсный Nd-YAG лазер, работающий на длине волны 1064 нм. Плотность энергии лазера – 0,3-0,4 Дж/см², длительность импульса – 10 нс. Вследствие столкновений с молекулами более холодного окружающего газа (в основном аргона), а также за счет излучения и сублимации наночастицы охлаждаются. Излучение, испускаемое наночастицами, регистрировалось на длинах волн 488, 550, 610 и 772 нм с помощью четырех ФЭУ. В рамках данной работы, в дополнение к классическому двухканальному методу [2], было предложено использовать еще два ФЭУ, установленных вплотную к боковым окнам ударной трубы. «Боковые каналы», оказались более чувствительными, что помогло значительно улучшить отношение сигнал/шум и избавиться от паразитного излучения из недиагностируемой области УТ.. Кроме того, методом двухцветной пирометрии [3]. производились измерения температуры наночастиц в течение лазерного нагрева. Полученные данные можно использовать для извлечения зависимости коэффициента рефракции наночастиц углерода от длины волны.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 14-50-00124.

1. *H.A. Michelsen et al. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications // Progress in Energy and Combustion Science, 2015, V. 51, P. 2-48*
2. *Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инканDESCенции // Теплофизика высоких температур, 2011, том 49, №5, с. 687-694.*
3. *S De Iuliis et al. Peak soot temperature in laser-induced incandescence measurements // Applied Physics B: lasers and optics, 2006, V. 83, P. 397-402.*

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛ- И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 3,4,5-ТРИС(АЛКИЛОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Ступников А.А.^{1,2}, Малахова Ю.Н.^{1,2}, Бакиров А.В.^{2,3}, Щербина М.А.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{2,3}
¹Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,
Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

E-mail: gubio@ya.ru

Исследование процессов самоорганизации биоподобных систем является актуальной задачей современной химии, поскольку помогает формулировать принципы получения супрамолекулярных структур с заданными свойствами [1, 2]. Данная работа продолжает цикл исследований самоорганизации секторообразных дендронов на основе солей трис(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты. Объектами исследования являлись тетраметил- и тетраэтиламмониевые соли 3,4,5-трис(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты с длинами алкильных окончаний $n=12, 16$ и 18 метиленовых единиц: BSAMe 12, BSAMe 16, BSAMe 18 и BSAEt 12, BSAEt 16, BSAEt 18 соответственно.

Фазовое поведение как тетраметил-, так и тетраэтиламмониевых солей 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты характеризуется наличием большого числа переходов. Методом поляризационной оптической микроскопии для образца BSAMe 12 при $110\text{ }^\circ\text{C}$ обнаружена фокально-коническая текстура, характерная для высокотемпературной колончатой мезофазы. Аналогичные текстуры видны для BSAEt 16 и BSAEt 18 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и $160\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. У образца BSAMe 16 при охлаждении от $116\text{ }^\circ\text{C}$ до $54\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается появление исчерченности на микрофотографиях, что соответствует переходу в упорядоченную колончатую мезофазу. Для BSAMe 18 на микрофотографиях при $55\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается мозаичная текстура, указывающая на образование смектической мезофазы. При температурах $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит изотропизация тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей 3,4,5-трис(алкилокси)-бензолсульфоновой кислоты. Методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах для всех исследованных образцов при комнатной температуре были обнаружены смектические мезофазы, причем параметр упаковки d увеличивался с ростом длины алкильных окончаний. При повышении температуры для большинства производных бензолсульфоновой кислоты наблюдался переход от смектических к колончатым гексагональным упорядоченным и неупорядоченным мезофазам с незначительным изменением диаметров колонок D по сравнению с параметром упаковки d .

Были изучены ленгмюровские монослои тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей 3,4,5-трис(алкилокси)-бензолсульфоновой кислоты при варьировании температуры субфазы и получены пленки Ленгмюра-Блуджетт. Для гекса- и октадецилокси-производных характерны одноступенчатые изотермы поверхностного давления, причем площадь на молекулу в точке коллапса соответствует площади поперечного сечения трех алкилоксицепей. Для додецилокси-производных двухступенчатая изотерма поверхностного давления обусловлена переходом из жидко-расширенного в жидко-конденсированное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05919 а.

1. Jasty S. Introduction to molecular self-assembly // Material Matters. 2006. V. 1. P. 3.

2. Mülhaupt R. Bioinspired macromolecular chemistry—paying tribute to the pioneering advances of Hermann Staudinger and Helmut Ringsdorf // Macromolecular Chemistry and Physics. Special Issue: Bioinspired Macromolecular Chemistry. 2010. V. 211. P. 121–126.

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ТИПА «ЯДРО@ОБОЛОЧКА» InP@ZnS , СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В ПРИСУТСТВИИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АМИНОВ

Трепалин В.В.¹, Спиринов М.Г.², Бричкин С.Б.², Разумов В.Ф.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: yadim.trepalin.94@mail.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) состава $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, главным образом, InP , вызывают большой интерес благодаря тому, что они обладают более низкой токсичностью по сравнению с широко распространенным CdSe . Одним из наиболее перспективных способов получения таких ККТ является жидкофазный синтез в присутствии органометаллических прекурсоров. Однако высокая прочность связи между In и P затрудняет разделение процессов нуклеации и роста частиц, что способствует формированию большого количества поверхностных дефектов, служащих центрами безызлучательной рекомбинации для электронов и дырок. Для получения ККТ InP с эффективными люминесцентными свойствами необходимо пассивировать эти центры, например, наращиванием вокруг частиц дополнительной оболочки из более широкозонного полупроводника типа ZnS .

Данная работа посвящена разработке методики получения ККТ InP@ZnS с использованием длинноцепочечных аминов в качестве координирующего растворителя и стабилизирующего лиганда. В результате нами были синтезированы ККТ с интенсивной перестраиваемой полосой люминесценции в диапазоне 500 – 620 нм (средний диаметр ядер 1.5 - 3.3 нм) и квантовым выходом достигающим 0.62. Источником ионов In и Zn служили соответствующие хлориды, фосфора - трис(диметиламино)фосфин ($\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$), серы – 1-октантиол (ОТ) и 1-додекантиол (ДДТ). Данные тиолы хорошо растворяются в аминах, а прочная C-S связь обеспечивает медленное выделение серы, что способствует образованию сплошной однородной оболочки вокруг ядер InP . Обнаружено, что при использовании ОТ в процессе роста оболочки наблюдается более сильный батохромный сдвиг полосы люминесценции, чем в случае с ДДТ. Это обусловлено тем, что в присутствии ОТ формирование сплошной оболочки происходит медленнее, и ядра имеют возможность укрупняться в течение большего времени, чем с ДДТ.

В данной работе исследовались свойства ККТ, синтезированных с участием как олеиламина (ОА), так и додециламина (ДДА). Оказалось, что частицы, стабилизированные ДДА, по своим спектрально-люминесцентным характеристикам близки к ККТ, полученным в присутствии ОА, а применение более короткоцепочечного лиганда расширяет возможности использования ККТ в консолидированных системах плотно упакованных наночастиц, где может происходить безызлучательный резонансный перенос энергии, эффективность которого в значительной степени определяется расстоянием между ККТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00756).

ДИЛАТАЦИОННАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕОЛОГИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Чекусова В.П.¹, Малахова Ю.Н.^{1,2}, Бузин А.И.³, Белоусов С.И.², Чвалун С.Н.^{1,3}

¹Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: chekusova23@gmail.com

Кремнийорганические ПАВ применяют при гетерофазной полимеризации виниловых мономеров для стабилизации полимерно-мономерных частиц и функционализации их поверхности [1]. Модельными системами межфазного адсорбционного слоя ПАВ при эмульгировании могут служить лентгмюровские слои [2], т.е. самоорганизованные монослои амфифильных молекул на границе раздела жидкость-воздух [3, 4]. При двумерном сжатии лентгмюровского слоя меняются его реологические свойства и конформация макромолекул на межфазной границе. Преимуществом изучения дилатационно й поверхностной реологии методом осцилляции барьеров является отсутствие изменения кривизны поверхности и использование малых амплитуд колебаний [5, 6]. Механический метод осцилляции барьеров основан на измерении отклика системы на возмущение равновесия на межфазной границе при приложении знакопеременной деформации сжатия-расширения с малыми амплитудами и частотами. Величина отклика определяется значением комплексной динамической поверхностной вязкоупругости лентгмюровской пленки.

В рамках представленной работы была изучена динамическая поверхностная реология полидиметилсилоксана (ПДМС) молекулярной массы 165 кДа и 4 кДа. На поверхности деминерализованной воды с pH 5.5 был сформирован лентгмюровский монослой ПДМС в результате нанесения раствора в хлороформе и испарения растворителя в течение 15 минут. Получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала, микрофотографии под углом Брюстера. Амплитудные и частотные развертки комплексной динамической поверхностной вязкоупругости и ее эластической и вязкостной составляющих были записаны при сжатии до различных значений поверхностного давления. В зависимости от частоты осцилляции экспериментально определена длительность приложения деформации. Обнаружено, что максимум на зависимости эластической и вязкостной составляющих вязкоупругой деформации от поверхностного давления соответствует середине подъема на изотерме поверхностного давления, т.е. сжатию монослоя ПДМС.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 16-33-00955 мол_a, 15-03-01121 а.

1. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. // *Silicon*. 2015. V. 7. P. 217-227.
2. Marchenko S.B., Gritskova I.A., Zaitsev S.Y. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. V. 198. P. 501-508.
3. Giner-Casares J.J., Brezesinski G., Möhwald H. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014. V. 19. P. 176-182.
4. Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Kovalchuk M.V. // *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. P. 1091-1119.
5. Noskov B.A. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2010. V. 15. P. 229-236.
6. Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Oliveira O.N. Jr. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. V. 91. P. 221-293.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

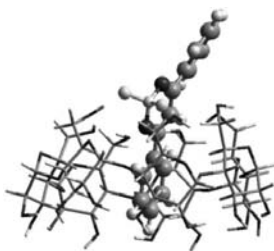
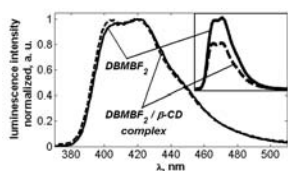
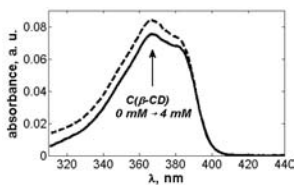
Юрасик Г.А.¹, Ионов Д.С.¹, Сажников В.А.¹, Сафонов А.А.¹, Кононевич Ю.Н.²

¹ФГБУН Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

Дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF_2) — перспективный флуоресцентный молекулярный сенсор, особенностью которого является способность к образованию комплексов с токсическими ароматическими углеводородами в газовой фазе, такими как бензол, толуол, ксилолы (БТК) [1]. Другой особенностью DBMBF_2 , негативно влияющей на его сенсорные свойства, является низкая фотоустойчивость [2]. Одним из способов увеличения фотостабильности молекул-красителей является их инкапсуляция в циклодекстрины с образованием комплексов типа «гость-хозяин» [3].



Были исследованы зависимости оптической плотности и интенсивности флуоресценции растворов DBMBF_2 от концентрации $\beta\text{-CD}$ в смеси воды и ацетона (99:1 об./об.). Показано, что добавление $\beta\text{-CD}$ существенно повышает растворимость DBMBF_2 в водно-ацетоновой смеси, что свидетельствует об образовании комплекса. Полученное значение константы комплексообразования составило 240 M^{-1} , что хорошо согласуется с данными, полученными для комплексов $\beta\text{-CD}$ /пирен [4] (190 M^{-1}). При образовании комплекса происходит небольшое изменение соотношения интенсивностей колебательных полос в спектре поглощения DBMBF_2 , коэффициент экстинкции увеличивается на 15%. В спектре флуоресценции DBMBF_2 наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг, квантовый выход флуоресценции уменьшается на 35%.

Проведенные квантово-химические расчеты возможных структур комплексов $\beta\text{-CD}/\text{DBMBF}_2$ и энергий их образования с использованием метода DFT на уровне теории PBE0/SVP показали, что возможно существование нескольких устойчивых структур комплексов, которые отличаются друг от друга взаимным расположением компонентов. Термодинамически наиболее выгодная структура комплекса $\beta\text{-CD}/\text{DBMBF}_2$ показана на рисунке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-13-00163.

1. Сажников В.А. и др. Кремнеземные наночастицы с ковалентно привитым флуорофором как супрамолекулярные хеморецепторы с селективным откликом на аналиты // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. С. 1-7.
2. Захарова Г.В. и др. Фотодеградация дибензоилметаната дифторида бора в растворах // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47, № 6. С. 477–480.
3. Del Valle E.M.M. Cyclodextrins and their uses: A review // Process Biochem. 2004. Vol. 39. P. 1033–1046.
4. Nakajima A. Study of the system of pyrene and β -cyclodextrin in aqueous solution utilizing the intensity enhancement phenomenon // Spectrochim. Acta. 1983. Vol. 39A, № 10. P. 913–915.

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И
МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАФИОН И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Арсланова А.А.,^{1,2} Сангинов Е.А.,² Добровольский Ю.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: alina-arslanova@yandex.ru

Разработка и усовершенствование эксплуатационных характеристик полимерных электролитов является актуальной и перспективной задачей в связи с возможностью их практического применения в различных электрохимических устройствах, в том числе в низкотемпературных топливных элементах. Наиболее широко используемыми электролитами являются протонпроводящие перфторированные сульфокислотные мембраны Нафион. Их достоинствами являются химическая и термическая стабильность, высокая протонная проводимость при обеспечении высокого влагосодержания и прочность. Несмотря на целый ряд преимуществ мембран Нафион, они имеют и определенные недостатки, к которым можно отнести ограниченный рабочий интервал температур, высокую проницаемость по топливу, а также необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения хороших транспортных свойств. С целью улучшения характеристик мембран разрабатываются различные подходы к их модифицированию, как правило, неорганическими соединениями. Особый интерес представляет использование в качестве допантов высокомолекулярных соединений, способных образовывать протяженные структуры в исследуемой матрице.

Данная работа направлена на развитие новых подходов к модифицированию мембран типа Нафион с целью усовершенствования их транспортных свойств (протонной проводимости и проницаемости топлива через мембрану) путем формирования *in situ* взаимопроникающих полимерных сеток на основе полистирола. За счет того, что синтез полимерной добавки осуществляется в транспортных каналах, разрабатываемый подход позволяет напрямую управлять их структурой и, соответственно, эксплуатационными свойствами электролита. Введение дополнительных протонгенирующих групп в формируемую полимерную сетку с помощью сульфирования полистирола способствует переносу протонов за счет увеличения концентрации носителей заряда и создания более развитой сетки водородных связей.

Обсуждение полученных экспериментальных результатов по синтезу протонпроводящих полимер-полимерных наноконкомпозитов и их транспортным свойствам будет представлено в докладе.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00218).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКАРБОНАТА, ОБРАБОТАННОГО В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Артюхов А.И., Овцын А.А., Смирнов С.А., Холодков И.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: Kaifat115@yandex.ru

Использование низкотемпературной плазмы в различных газовых средах позволяет проводить модификацию поверхностных свойств полимерных материалов. Такая обработка приводит к изменению поверхностной энергии полимеров и как следствие - к улучшению гидрофильности / гидрофобности полимерных материалов. В данной работе представлены результаты измерения краевых углов смачивания поликарбоната, обработанного в неравновесной плазме воздуха и кислорода при различных условиях, результаты расчетов поверхностной энергии, ее полярной и дисперсионной составляющих, а также результаты измерения среднего размера неровности поверхности (шероховатость).

Обработка образцов пленочного поликарбоната (ПК) марки Lexape 8010 (толщина 250 мкм) проводилась в цилиндрическом реакторе из стекла радиусом 1.5 см. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали в потоке кислорода в диапазоне давлений 50-300 Па, токов разряда 20-110 мА и линейных скоростей потока газа от 10 до 70 см/с. Образцы размещали в зоне положительного столба на термостатируемой стенке реактора.

На основании измеренных краевых углов смачивая водой и глицерином проводили расчеты полной поверхностной энергии (σ), ее полярного и дисперсионного компонентов. С увеличением времени обработки поверхностная энергия увеличивается и достигает максимума при времени обработки 60 с ($\sigma = 6,6 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²). С течением времени при хранении обработанных образцов на воздухе происходит уменьшение полной поверхностной энергии до $4,3 \cdot 10^{-6}$ Дж/см². При промывке поверхности обработанного поликарбоната спиртом значение поверхностной энергии снижается практически до значений характерных для необработанного ПК ($4,1 \cdot 10^{-6}$ Дж/см²).

Средняя шероховатость поверхности, определенная методом атомно-силовой микроскопии, показала увеличение до $R_{обр} = 5,32$ нм, по сравнению с исходным образцом ($R_{необр} = 1,85$ нм). Аналогичные результаты при обработке в плазме кислорода были получены для поликарбоната марки Lexape LS2 ($R_{обр} = 19,85$ нм, $R_{необр} = 3,6$ нм).

Контроль состава поверхностного слоя образцов поликарбоната методом спектроскопии ИК МНПВО показал, что основными полосами, обнаруженными в ИК-спектре поликарбоната, были: 1772 (C=O), 1500 (C-C) бензольное кольцо, 1150 (C-O-C), 1080 (O-C-O), 1015 (O-C-O) и 821 (C-H) см⁻¹. После обработки в плазме кислорода существенно увеличивается интенсивность поглощения в областях отвечающим колебаниям в связях: C-O-C, C-H, O-C-O, что может говорить о образовании новых кислородсодержащих групп на поверхности полимера. При этом оптическая плотность в максимумах полос, отвечающих колебаниям связи C-C в бензольном кольце (1500 см⁻¹) и связи C=O (1772 см⁻¹) у обработанных образцов меньше, чем у необработанных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00404).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛЕНОКСИДА НА КИНЕТИКУ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НОВОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Афанасьев П.А.^{1,2}, Тарасов А.Е.¹, Грищук А.А.¹, Эстрин Я.И.¹, Бадаמיшина Э.Р.¹

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

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: p-afanasyev@mail.ru

Полиакрилонитрил (ПАН) является важнейшим промышленным волокнообразующим полимером. Одной из важнейших областей применения ПАНа является производство углеволокна. Промышленностью особо востребовано сверхпрочное и высокомодульное углеволокно, имеющее модуль Юнга более 400 ГПа и прочность более 4 ГПа.

Акрилонитрил (АН) способен полимеризоваться как по радикальному, так и по анионному механизмам. При синтезе ПАНа традиционными способами, волокна, формируемые на его основе, оказываются загрязнены компонентами реакционной системы, используемой при его синтезе. Не смотря на то, что доля примесей не превышает нескольких долей процента, они негативно сказываются на свойствах углеволокна, получаемого из волокон ПАНа.

В связи с этим в работе [1] был предложен новый вид анионной иницирующей системы активной в полимеризации АН (1,4-диазабидцикло[2.2.2]октан (ДАБКО)/этиленоксид (ЭО)), которая позволяет получать ПАН различной молекулярной массы (от 30000 до 700000 дальтон) и не содержит в себе атомов, способных сформировать дефекты при получении углеволокна.

Целью работы являлось исследование влияния этиленоксида, как компонента иницирующей системы, на кинетику полимеризации АН и свойства получаемого таким способом ПАНа.

В работе использовали постоянные концентрации АН (5,0 моль/л) и ДАБКО (0,03 моль/л) и изменяли концентрацию ЭО от 0,002 до 0,12 моль/л.

Ранее было показано, что иницирование полимеризации АН является медленным, а эффективность этой каталитической системы невысока. При этом даже пятидесятикратный избыток ЭО по отношению к ДАБКО не приводит к тому, что весь ДАБКО образует активные центры. Из калориметрический данных следует, что скорость полимеризации АН увеличивается непропорционально увеличению концентрации ЭО. При увеличении избытка ЭО по отношению к ДАБКО в два раза скорость полимеризации АН увеличивается только в 1,3 раза. ПАН, полученный при изменении концентрации ЭО охарактеризован ИК- и ЯМР-спектроскопией, ДСК, определен элементный состав полимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-03-04592 А)

1. *Эстрин Я.И., Грищук А.А., Тарасов А.Е., Перепелицина Е.О., Бадаמיшина Э.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2016. Т. 58. № 1. С. 22-30.*

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ХРОМ-ПИРРОЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Бабенко И.А.¹, Вильмс А.И.¹, Белов Г.П.²

¹ Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: legatt112@yandex.ru

На сегодняшний день перед учеными академических и отраслевых институтов, а также различных промышленных фирм стоит задача получения различных мономерных и олигомерных соединений, которые повсеместно используются во всех областях химической индустрии в качестве полупродуктов или исходного сырья. Среди различных классов олефинов и в гомологическом ряду альфа-олефинов лидерами по объему производства и потребления являются этилен, пропилен, бутен-1, гексен-1 и октен-1. Особенно востребован гексен-1 и октен-1, спрос на которые в последнее десятилетие постоянно растет.

Впервые о получении гексена-1 в присутствии металлокомплексных хром-содержащих катализаторов сообщается в работе Маника [1]. В разные годы многие зарубежные исследователи нефтеперерабатывающих компаний занимались изучением гомогенных хром-пиррольных каталитических систем (КС). К разработкам, которые были успешно реализованы в промышленные процессы, можно отнести КС типа Cr^{III}/алюминийорганический сокатализатор/L/модификатор, где в качестве L использовался N-донорный стабилизирующий лиганд пиррольного ряда и его производные.

Несмотря на наличие литературы, посвященной изучению хром-пиррольных КС с различными замещенными пирролами (в большинстве своем – двухзамещенные пирролы, имеющие заместители во 2 и 5 положениях), работ, посвященных непосредственно изучению влияния заместителей в пиррольном кольце и при атоме азота на кинетику, селективность и активность КС, в литературе не имеется.

С целью проведения подобных исследований нами был выбран ряд производных пиррола, с применением которых осуществлялось формирование КС типа Cr^{III}/AlEt₃/L, где Cr^{III}: Cr(EN)₃, Cr(acac)₃ или CrCl₃(THF)₃; L₁ - пиррол, L₂ - 2-фенилпиррол, L₃ - 2-формилпиррол, L₄ - N-метилпиррол или L₅ - N-винил-2-фенилпиррол. Все опыты проводились в интервале температур 60–80 °С и давлении этилена 2–3 МПа, а также оценена селективность и активность изученных КС. Для оценки кислотно-основных свойств используемых лигандов были привлечены квантово-химические расчеты.

В ходе исследований получены следующие результаты:

- выявлено, что наличие различных заместителей при атоме азота в пиррольном кольце приводит к слабой координации такого лиганда, что позволяет рассматривать такие КС как условно «безлигандные», а применение подобных лигандов при формировании КС данного типа нежелательно;

- наибольшее влияние на активность и селективность КС оказывает природа лиганда, участвующего в формировании КС;

- увеличение основности лиганда в ряду L₁ > L₂ > L₃ приводит к понижению селективности по гексену-1 и повышению выхода высокомолекулярных продуктов.

- природа исходного комплекса Cr^{III} влияет на состав продуктов олигомеризации.

1. Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T. // J. Catal. 1977. Vol. 47. № 2. P. 197-209.

ОРИЕНТАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ В МАТРИЦАХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ

Булгаков Д.А., Горенберг А.Я., Куперман А.М.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

E-mail: viva@chph.ras.ru

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства в качестве конструкционных материалов широко применяются эпоксидные смолы, армированные высокопрочными непрерывными волокнами различной природы. Наследуя высокие упруго-прочностные характеристики волокон в направлении армирования, эти материалы, однако, имеют невысокие прочностные свойства при сдвиге, передаваемые композиту матрицей. В настоящей работе для повышения прочности при сдвиге стеклопластиков был выбран способ ориентации углеродных частиц в трансверсальном направлении по отношению к армирующим волокнам с помощью электрофореза.

Исследования по ориентированию токопроводящих частиц проводили на намоточных кольцевых образцах стеклопластиков. В качестве связующего использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20. В смолу вводили наномодификатор - многослойные углеродные нанотрубки производства «НаноТехЦентр» марки «Таунит-М» (диаметром 8-15 нм и длиной более 2 мкм. Дисперсию УНТ в ацетоне обрабатывали ультразвуком для дезагрегации и гомогенизации композиции, затем добавляли связующее и еще раз обрабатывали ультразвуком. Ацетон удаляли из связующего вакуумированием при температуре 70°C. Перед намоткой в связующее добавляли 10% (масс.) отвердителя – триэтаноламинотитаната (ТЭАТ). Стеклопластики изготавливали путем намотки стекловолкна на цилиндрическую оправку. Образцы отверждали в термощкафу в течение 8 часов при 160°C. Ориентацию УНТ посредством электрофореза проводили при отверждении переменным током частотой 50 Гц в течение 3-х часов с помощью гибких электродов из алюминиевой фольги.

Как видно из таблицы, как при квазистатическом нагружении (11мм/мин), так и при ударном (4 м/с), прочность при сдвиге стеклопластиков на основе матриц, модифицированных неориентированными УНТ, остаётся практически неизменной по сравнению с контрольными образцами. Для образцов, обработанных электрофорезом, в условиях квазистатического нагружения прочность при сдвиге возрастает на 35% по сравнению с контрольными образцами, при ударном нагружении рост прочности при сдвиге составил 15%.

Таблица. Прочность стеклопластиков при сдвиге τ (МПа) (модификатор УНТ «Таунит-М», концентрация 0,5%)

Скорость нагружения	Состав связующего		
	ЭД-20	ЭД-20 + УНТ	ЭД-20 + УНТ (электрофорез)
11мм/мин	55	56	74
4 м/с	80	79	91

Полученные результаты подтверждают перспективность метода ориентации токопроводящих частиц наполнителей посредством электрофореза для улучшения физико-механических свойств намоточных композитов: удароустойчивость армированных пластиков заметно увеличивается без снижения температуры стеклования, как это имеет место при пластификации матриц каучуками и активными разбавителями, и без существенного усложнения технологического процесса, как в случае модифицирования матриц композитов термостойкими термопластами.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛНОСТЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ

Герасимов К.Л.¹, Анохин Д.В.^{1,2}, Иванов Д.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: gerasimov.k.l@gmail.ru

Успехи в области полимер-полимерных солнечных батарей связаны с разработкой новых электронно-акцепторных полимеров, которые демонстрируют высокие значения подвижности электронов в исходном состоянии и в смеси, что в сочетании с оптимальным средством к электрону делает их хорошо совместимыми с новейшими полимерами-донорами. Прототипом таких полимеров является сополимер донор/акцептор на основе PTQ в качестве донора и PNDIT в качестве акцептора [1].

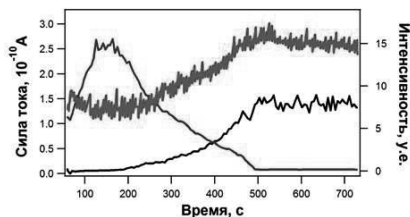


Рис. 1. Зависимость силы тока (красная кривая) и интенсивности пиков (аморфное гало — синяя кривая; основной пик слоистой фазы — черная кривая) от времени в пленках смеси PTQ/PNDIT₂, приготовленных из толуола.

показана четкая взаимосвязь эволюции структуры с изменением проводимости пленки. В настоящей работе данный подход использован для исследования в реальном времени процессов формирования смеси донора (PTQ) и акцептора (PNDIT) в зависимости от растворителя. Структура пленок характеризуется методом дифракции рентгеновских лучей под скользящим углом (GIWAXS) совместно с измерениями проводимости пленки.

Обнаружено, что при образовании пленки из толуола формирование пленки протекает в две стадии, что может быть отнесено к процессам фазового разделения донора и акцептора и компактизации слоев в доменах. Интенсивность основного пика ламеллярной структуры увеличивается монотонно в процессе формирования (Рисунок 1). Формирование пленки из хлорбензола также состоит из двух этапов. На первом этапе в ходе медленного испарения растворителя образование слоев выражено слабо. Затем, на втором этапе происходит компактизация слоев, сопровождающаяся резким увеличением интенсивности основного пика слоистой фазы.

Полученные результаты показывают важность использования методов исследования структуры в реальном времени с одновременным изучением физических свойств и способствуют пониманию процессов, определяющих морфологию активных слоев органических солнечных батарей.

Автор благодарит Министерство образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.604.21.0121 (RFMEFI60414X0121)) за финансовую поддержку.

1. N. Zhou, H. Lin, S. J. Lou, X. Yu, P. Guo, E. F. Manley, S. Loser, P. Hartnett, H. Huang, M. R. Wasielewski, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti, T. J. Marks // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – Т.4. – №3. – С.1-8.

2. M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, G.Gobsch // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Т.86 – №20, С.201120/1-3.

3. К. Квамен, С. Григорян, Д.В. Анохин, В.А. Батаев, А.И. Смирнов, Д.А. Иванов // *Российские Нанотехнологии*. – 2015. – Т.10. – №7-8. – С. 78.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОКРЫТИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ

Гусева П.Б., Конопкина И.А., Калинина К.Э., Андрананова М.Н., Белова Ю.С.
Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия
E-mail: otd4@expd.vniief.ru

Для решения конкретных прикладных задач часто требуется поиск подходящих стабилизирующих агентов к изделиям из полимерных материалов. В рамках настоящей работы решалась задача подбора отечественного термостабилизатора (взамен импортному) в оптимальной концентрации для защиты полиэтиленового покрытия от окисления.

Покрытия из полиэтилена с добавками различных термостабилизаторов были изготовлены методом вихревого напыления. Определение массовой доли термостабилизаторов в изготовленном покрытии проводили спектрофотометрическим методом по собственному поглощению органического соединения (термостабилизирующей добавки) в УФ-области спектра после его экстракции из покрытия бензолом и/или этиловым спиртом.

Исследование стойкости полимера к термоокислительной деструкции выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оценки и сравнения термостабильности образцов определяли период индукции окисления (ПИО) и температуру начала окисления (ТНО), которые находили по началу экзотермической реакции окисления, фиксируемому термопарой.

На основании полученных экспериментальных данных построен ряд устойчивости образцов к термоокислительной деструкции. Выявлена возможность использования в составе покрытия отечественных термостабилизаторов взамен импортному. Показано, что некоторые термостабилизаторы не способны ингибировать окисление полиэтилена при существующей технологии получения покрытия.

Отработан способ подготовки проб к термическому анализу, гарантирующий расхождение результатов параллельных опытов не более чем на 3 %. В процессе отработки способа пробоподготовки установлена неравномерность распределения термостабилизаторов в некоторых образцах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИГЛИЦИДОЛА

Даровских А.В., Романова Л.Б., Барина Л.С., Михайлов Ю.М.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: avd@icp.ac.ru

Получение разветвленного полиглицидилнитрата представляет значительный интерес, поскольку потенциально он может обладать довольно широким спектром свойств и существенно влиять как на энергетические, так и на физико-механические и физико-химические свойства энергетических полимерных композиций. В связи с этим целью настоящей работы является изучение закономерностей протекания реакции нитрования сверхразветвленного полиглицидола.

Изучение реакции нитрования проводилось на образце полиглицидола, обладающего следующими характеристиками: $M_n = 1400$, $M_w = 2300$, $M_w/M_n = 1.65$, степень разветвленности $DB = 0.604$.

Нитрование осуществляли концентрированной азотной кислотой ($d_4^{20} = 1,51$ г/см³) в среде инертного растворителя (дихлорметана), применение которого позволяет обеспечить более безопасное проведение процесса нитрования.

В процессе исследования изучалась зависимость степени замещения ОН-групп на нитратные (степень конверсии) от модуля нитрации, состава нитрующей смеси, времени и температуры реакции.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что изменение температуры реакции от 0°C до 20°C приводит к увеличению степени конверсии от 67% до 85%, соответственно.

Вместе с тем, сильное влияние на процесс нитрования оказывает модуль нитрации. Так, при проведении процесса при 20°C в течение 3-х часов с увеличением модуля от 20 до 50 степень конверсии изменяется от 74% до 85%, соответственно. Увеличение концентрации азотной кислоты в нитрующей смеси от 10 до 25% (при постоянном модуле нитрации) также приводит к повышению степени конверсии от 54% до 85%.

Процесс нитрования сверхразветвленного полиглицидола протекает достаточно энергично, так, уже через 5 минут степень конверсии ОН-групп достигает 72%. Дальнейшее увеличение времени нитрования до 180 минут приводит к увеличению степени конверсии до 85%. Для получения продукта полного замещения (степень конверсии 100%) необходимо либо применять большой модуль нитрации (>100), либо использовать в составе нитрующей смеси водоотнимающие агенты.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-МЕТАТЕЗИСА МЕЖДУ ПОЛИНОРБОРНЕНОМ И ПОЛИ-(5-ГИДРОКСИ)-ОКТЕНАМЕРОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА 1-ГО ПОКОЛЕНИЯ

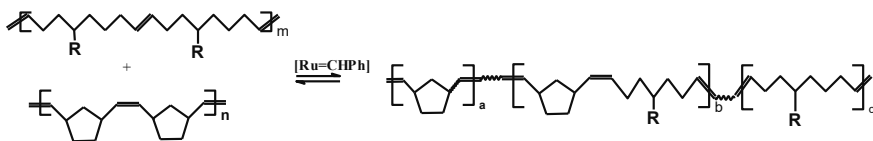
Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Шандрюк Г.А.,
Кудрявцев Я.В., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Толчичева РАН, Москва, Россия

E-mail: denisova@ips.ac.ru

Исследование связи между строением и свойствами сополимеров, а также разработка материалов на их основе является актуальной проблемой в химии полимеров. В последнее время возрастает интерес к статистическим мультиблок-сополимерам, сочетающим индивидуальные свойства входящих в них мономеров с простотой синтеза, присущей сополимерам с нерегулярным распределением звеньев в цепи.

Нами разработан новый способ синтеза статистических мультиблок-сополимеров по реакции кросс-метатезиса между гомополимерами, содержащими двойные С=C связи в основной цепи. Изучение межцепной обменной реакции между полинорборненом и полиоктенамером (схема, где R=H) в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения показало, что строение сополимера – продукта кросс-метатезиса можно регулировать такими факторами, как концентрация катализатора, соотношение гомополимеров и время реакции [1].



R= -OH, H

Кинетические исследования [2] привели к выводу о том, что каталитические центры обменной реакции – Ru-карбеновые комплексы образуются в основном при взаимодействии инициатора с звеньями октенамера, а не норборнена, по-видимому, по стерическим причинам. В этой связи для получения сополимера с функциональными заместителями более эффективно должно быть его введение в исходный полиоктенамер. В данной работе описаны синтез гидроксизамещенного полиоктенамера (схема, где R=OH) метатезисной полимеризацией 5-гидрокси-1-циклооктена и его кросс-метатезис с полинорборненом в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения. Полученные в ходе работы новые функциональные мультиблок-сополимеры с контролируемой степенью блокности охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ДСК.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-60213.

1. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316–319.
2. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P.1796–1808.

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

*Дукова С.В., Зайцев С.Д., Зотова О.С., Куликов Е.Е., Лудин Д.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: kurakina_svetlan@mail.ru*

Контролируемый синтез полимеров с заданной молекулярной массой, низким параметром полидисперсности, а также сополимеров с определенным строением цепи является приоритетным направлением в современной химии полимеров. Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи дает возможность получения узкодисперсных гомо- и сополимеров с заданными значениями молекулярных масс, синтез привитых и блок-сополимеров на основе различных мономеров, а также широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна, включая получение гибридных органических-неорганических материалов с наноразмерной структурой. В этой работе мы исследовали гомо- и сополимеризацию метакриловой кислоты и стирола по механизму обратимой передачи цепи. Было обнаружено, что гомополимеризация метакриловой кислоты и стирола протекала в контролируемом режиме, на что указывают узкое молекулярно-массовое распределение, отсутствие гель-эффекта и линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией. На следующем этапе работы была проведена полимеризация метакриловой кислоты и стирола в присутствии полимерных агентов обратимой передачи цепи (полистирола и полиметакриловой кислоты). Было установлено, что параметр полидисперсности гомополимеров, полученных в присутствии ПМАК и ПСт в качестве полимерных ОПЦ-агентов, меньше, чем у гомополимеров, полученных в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента, следовательно, использование полиОПЦ более выгодно с точки зрения молекулярно-массовых характеристик. На следующем этапе была проведена сополимеризация МАК ($f_{\text{МАК}}$ составила 0.15, 0.3 и 0.5 соответственно) со стиролом в массе в присутствии ЦПДТ в качестве ОПЦ-агента. На всем интервале конверсий наблюдалось отсутствие гель-эффекта, узкое молекулярно-массовое распределение полученных полимеров, линейное увеличение средней молекулярной массы с конверсией, что говорит о том, что полимеризация протекает в режиме живых цепей. Кроме того была проведена сополимеризация МАК ($f_{\text{МАК}} = 0.3$) со стиролом в присутствии двух ОПЦ – агентов: бензидитиобензоата (БТБ) и 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбоната (ЦПДТ) до глубокой конверсии ($\approx 98\%$), а также «обычная» радикальная сополимеризация в присутствии передатчика цепи додецилмеркаптана (ДДМ). Из синтезированных сополимеров приготовили плёнки, физико – механические свойства которых изучались на разрывной машине. Оказалось, что сополимеры, полученные в присутствии ОПЦ – агентов обладают существенно лучшими физико – механическими показателями по сравнению с сополимером, полученным классической радикальной полимеризацией. Полученные в работе полимеры представляют значительный интерес ввиду своей способности к самоорганизации на наноразрыве.

¹H ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ РЯДА АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АКТИВАТОРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Жарков И.В., Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Черняк А.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые каталитические системы являются эффективными катализаторами для гомо- и сополимеризации олефинов. Наиболее распространенным и эффективным активатором таких систем является метилалюмоксан (MAO). Ранее нами было показано [1], что изобутилалюмоксаны, полученные контролируемым гидролизом триизобутилалюминия (ТИБА), проявляют активирующую способность, сравнимую с MAO. Было также установлено [2], что алюминийорганические соединения (АОС) другого класса, а именно арилоксиды изобутилалюминия, эффективно активируют металлоценовые прекурсоры в гомо- и сополимеризации олефинов. Таким образом, эти АОС, так же как и MAO, образуют катионные интермедиаты с соединениями переходных металлов, выступая при этом в качестве кислот Льюиса. Для исследования природы АОС на каталитические свойства комплексных катализаторов важно сравнить электроноакцепторные свойства АОС, отличающихся строением и природой заместителей, при атоме алюминия.

В данной работе оценку Льюисовой кислотности (ЛК) изобутилалюмоксанов, синтезированных гидролизом ТИБА, а так же ряда арилоксидов изобутилалюминия проводили двумя способами, основанными на данных ¹H ЯМР. Первая методика основана на эмпирической оценке электроотрицательности атома алюминия (χ_{Al}) по значениям химсдвигов протонов изобутильных групп в этих соединениях. Вторая – на анализе химсдвигов комплексов АОС с электронодонорными соединениями.

Электроотрицательность атома алюминия для монозамещенного арилоксида (2,6-di^tBu)ArOAlⁱBu₂ (**I**) χ_{Al} = 1.61, для дизамещенного арилоксида [(2,6-di^tBu)]₂ArOAlⁱBu (**II**) χ_{Al} = 1.85. Для ТИБА, не проявляющего активирующего действия, электроотрицательность алюминия значительно ниже и равна χ_{Al} = 1.55.

Анализ реакций комплексообразования с ТГФ, выступающим в роли электронодонорного соединения, показал что арилоксиды и ТИБА образуют стехиометрические комплексы с ТГФ. В этом случае за меру ЛК АОС взят относительный химический сдвиг ($\Delta_{ТГФ}$) сигналов протонов ОСН₂ и СН₂ групп ТГФ в комплексе. Для комплекса **I** с ТГФ $\Delta_{ТГФ}$ = 2.47ppm, для комплекса **II** $\Delta_{ТГФ}$ = 2.73ppm, для ТИБА $\Delta_{ТГФ}$ = 2.3ppm. Сопоставление этих данных с оценкой электроотрицательности атома алюминия в соответствующих соединениях показывают, что численные значения χ_{Al} и $\Delta_{ТГФ}$ линейно связаны, притом, что они получены для различных систем и имеют разную размерность. Это свидетельствует о том, что выбранные методики приемлемы для оценки ЛК АОС, а из исследованных соединений наиболее сильными электроноакцепторными свойствами обладает арилоксид **II**.

Описанные методики оценки ЛК, апробированные на индивидуальных соединениях, были применены к изобутилалюмоксановым смесям. Исследование их комплексов с ТГФ показало наличие в них малой доли (~5%) алюминиевых центров, обладающих высокими значениями ЛК, на уровне дизамещенного арилоксида **II**.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-03-01281-а, 15-03-02307-а.)

1. Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, О.Н. Бабкина, С.Л. Саратовских, А.Н. Панин, И.В. Жарков, Е.А. Фушман, *Известия АН. Серия химическая*, 2013, №2, 568-565.
2. E.E. Faingol'd, N.M. Bravaya, A.N. Panin, O.N. Babkina, S.L. Saratovskikh, V.I. Privalov *J.Appl.Polym.Sci.*, 2016, 133, 43276.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Захарова Н.А., Индейкин Е.А.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: nadezhda.zakharova.yar@mail.ru

Использование низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе полимерных композиционных покрытий, практически, неизбежно приводит к их гидрофилизации, снижающей защитные свойства, особенно, в случае металлических субстратов. Полимерные ПАВ могут оставаться в массе композиционного материала, не мигрируя на поверхность, не снижая эксплуатационных свойств изделия или покрытия.

Нами были синтезированы полимерные поликарбоксилатные поверхностно-активные вещества на основе глицидилметакрилата и метакриловой кислоты, в которых анионоактивными гидрофильными фрагментами являются карбоксильные группы, а в качестве неионогенного гидрофильного полиэтиленоксидный фрагмент в боковой цепи. Для этого при синтезе использовался полиэтиленгликоль с различной молекулярной массой (ПЭГ-400, ПЭГ-600, ПЭГ-1500) [1, 2]. Варьирование длины полиэтиленоксидной цепи оказывает влияние на большинство коллоидно-химических свойств синтезированных ПАВ.

По изотермам поверхностного натяжения и по изменению электрической проводимости водных растворов ПАВ установлены зависимости величин критической концентрации мицеллообразования (ККМ) от состава сополимеров.

Тензиометрическим методом установлена зависимость поверхностной активности карбоксилсодержащих ПАВ от среднего числа этиленоксидных звеньев. Поверхностная активность определялась дифференцированием уравнения Шишковского, которым аппроксимировались изотермы поверхностного натяжения. Уравнение Шишковского соблюдается только для области низких концентраций (до 1 г/л). Показано, что поверхностная активность резко возрастает при среднем содержании этих звеньев в молекуле, превышающем 23 – 24, независимо от нейтрализации.

1. *Захарова Н.А., Индейкин Е.А.* // Сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Москва-Черноголовка-Волгоград. - 2015. - С. 45.
2. *Zakharova N.A., Indeikin E.A.* Studing the properties of surfactants solutions on the basis of glycidyl methacrylate and methacrylic acid. In book "Modern problems of polymer science" 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, 2015, p. 84.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПОРФИНА КОБАЛЬТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2,3,4}

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

² *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

³ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

⁴ *Институт молекулярной химии университета Бурсунди, Франция*

E-mail: oistakova@gmail.com

Электроактивные покрытия, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MeN_4 . Недавно был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина – порфина магния MgP [1], благодаря чему впервые были получены гомополимеры порфина магния pMgP с оригинальными оптическими и электрическими свойствами [2].

Найденные способы замены центрального иона в подобных полипорфиновых пленках открывают перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MeN_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$). Использование самого распространенного метода металлизации тетрапиррольного гетероцикла – препаративной обработки свободного основания раствором соли желаемого иона – позволило нам получить полипорфины цинка и кобальта [3]. Однако для подобных препаративных методов металлизации имеется ряд недостатков: возможное загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, нарушение адгезии и сплошности электроактивного слоя, длительность процесса, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки.

Цель настоящей работы – разработка альтернативного метода металлизации полипорфиновой пленки, заключающегося в замене термообработки электрохимической поляризацией электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта). В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния pMgP , которые подвергались затем деметаллированию в растворе трифторуксусной кислоты согласно методике [3]. Далее пленки подвергались металлированию (рис.1) в ацетонитрильном растворе перхлората кобальта при комнатной температуре. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов.

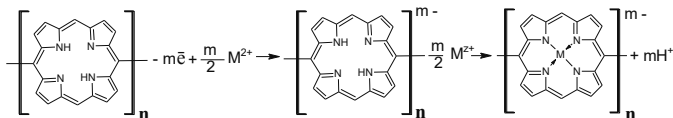


Рис. 1. Схема введения иона металла в полипорфиновую пленку в форме свободного основания посредством электрохимической поляризации.

Также в данной работе был исследован процесс окислительной трансформации пленок полипорфина кобальта, приводящий к получению материалов с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов изучены процессы зарядного и массообмена, протекающие в процессе электроокисления полипорфина кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01244).

1. *Dogutan D. K. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 5008-5011.*

2. *Vorotyntsev M.A. et al. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 6703-6714.*

3. *Konev D. V. et al. // Electrochimica Acta. 2014. V. 122. P. 3-10.*

ТЕРМИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ

Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Москалев И.В., Кисельков Д.М.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

E-mail: IstominaS@yandex.ru

Интумесцентные (вспучивающиеся) материалы получили широкое распространение как одни из наиболее эффективных и легких в применении материалов для защиты различных поверхностей от высокотемпературного воздействия. Однако существующие материалы не применимы для работы в экстремальных условиях, когда требуются сочетание таких свойств, как: термостойкость, высокие физико-механические свойства и высокий выход коксового остатка, собственно, и обеспечивающего защиту поверхности от теплового потока.

В данной работе исследован материал на основе карбоксилфункционального олигодиена, отвержденного эпоксидной смолой, в присутствии катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола. В качестве коксо- и порообразующей добавки использовались каменноугольные пеки и нефтяная коксующая добавка. Наполнители вводились в количестве ~ 20 мас.% свыше 100 мас. % полимерной матрицы. Цель работы заключается в исследовании термических и физико-механических свойств материалов на основе наполненной каучук-эпоксидной матрицы и морфологии образовавшегося пенококкса.

Проведенные ранее исследование материалов с мольным соотношением исходных компонентов в каучук-эпоксидной матрице 1:1,5 показали, что данные материалы не удовлетворяют в полной мере требованиям, предъявляемым к ним, поскольку, обладая высокой термостабильностью, не обладают требуемыми физико-механическими свойствами.

Исследования, проведенные в ходе данной работы, показали, что ввод большего количества эпоксидиановой смолы в каучук-эпоксидную композицию (мольное соотношение компонентов 1:3 или 1:5) улучшает механические свойства ненаполненного материала, увеличивая условную прочность в 3-4 раза, однако, незначительно ухудшает термические свойства, сдвигая температуры 5% и 10% потери массы в более низкотемпературную область. Вместе с тем, уменьшение термостабильности сокращает, так называемое, время отклика материала, что является несомненным плюсом при использовании вспучивающихся огнетеплозащитных материалов. При исследовании наполненных материалов было выявлено, что термостабильность материалов, а так же структура пенококкса, образовавшегося при деструкции, не зависит от соотношений исходных компонентов полимерной матрицы, но зависит от природы и концентрации введенного наполнителя. С увеличением концентрации наполнителя увеличивается количество коксового остатка, изменятся его структура, однако, уменьшается термоокислительная стабильность материала, ухудшаются механические свойства. Условная прочность наполненных материалов при соотношении исходных компонентов 1:5 возрастает незначительно: приблизительно на 20% относительно наполненного материала с соотношением исходных компонентов 1:1,5.

1. *Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Москалев И. В.* Огне- и теплозащитные материалы на основе каучук-эпоксидной матрицы и каменноугольных пеков//Известия Волгоградского государственного технического университета – 2015. -№ 7(164). – С. 148-151.

КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ДИИЗОЦИАНТОВ

Карпов С.В., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

Циклотримеризация изоцианатов является важной реакцией в производстве термически и химически стойких полимерных материалов. Продуктами циклотримеризации диизоцианатов являются полиизоцианураты. Полиизоцианураты, полученные до точки геля, широко применяются в качестве компонентов монтажных пен, отвердителей в двухкомпонентных полиуретановых лаках и эмалях низкотемпературной сушки, добавок, увеличивающих адгезию полимерных материалов к различным подложкам и др.

Важнейшим как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения является значение критической конверсии гелеобразования в процессе циклотримеризации диизоцианатов. В подавляющей массе работ, направленных на расчет точки геля в реакции циклотримеризации диизоцианатов, образование изоциануратного цикла рассматривается как единовременное объединение трех изоцианатных групп. Таким образом, для диизоцианата с равной реакционной способностью изоцианатных групп значение критической конверсии гелеобразования составляет 50%, что является вполне ожидаемым для полимеризации мономера типа A_3 . Важно отметить, что при подобном подходе не учитывается кинетика процесса циклоприсоединения.

Известно, что реакция циклотримеризации изоцианатов имеет первый порядок по концентрации изоцианатных групп. Согласно современным представлениям о механизме исследуемой реакции процесс образования циклотримеров состоит из трех стадий. На первой стадии происходит образование активного центра (аниона или анион-радикала) – инициирование, при взаимодействии изоцианатной группы с катализатором. Взаимодействие активного центра с изоцианатной группой – рост цепи, вторая стадия. Образование циклического тримера, протекающее с высвобождением катализатора – обрыв цепи, третья стадия.

Учитывая вышеописанные представления о механизме циклотримеризации, схема образования полиизоциануратов была записана в виде конечного набора элементарных реакций, описывающих инициирование, рост и обрыв цепи. В качестве условия гелеобразования был использован критерий Флори. В рамках теории Флори гелеобразование наступает в тот момент, когда концентрация полимера становится равной концентрации узлов сшивки. В процессе циклотримеризации диизоцианата образование узлов сшивки протекает в результате каждого элементарного акта с участием изоцианатной группы, принадлежащей растущей полимерной цепи. Концентрация полимера в данном случае определяется разницей между концентрациями изоциануранных циклов и узлов сшивки. В результате кинетического анализа схемы образования полиизоциануратов было установлено, что значение критической конверсии гелеобразования в случае циклотримеризации диизоцианата с равной реакционной способностью изоцианатных групп составляет 33%. Учитывая, что функциональность изоцианатной группы равна двум, а диизоцианата, соответственно, четырем, полученный результат является вполне закономерным. Таким образом, в рамках рассматриваемого механизма циклотримеризации диизоцианат стоит рассматривать как мономер типа A_4 , а не потенциальный мономер типа A_3 .

С использованием данного подхода было спрогнозировано положение точки геля для случая циклотримеризации диизоцианатов с различающейся и меняющейся по ходу процесса реакционной способностью изоцианатных групп.

ВЫСОКОГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Козьмина Н.С., Егорова Н.А., Машляковский Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: natagv@yandex.ru

Покрытия (Пк) из эпоксидных порошковых композиций широко используются в различных областях техники благодаря высоким эксплуатационным свойствам, экономичности и экологической безопасности их производства и применения. Важной задачей является повышение их гидро/олеофобности, что позволит получать новые материалы со специальными свойствами (противообрастание, антиобледенение, антивандальные и др.).

Нами получены высокогидрофобные покрытия из порошковых эпоксидных композиций, модифицированных малыми добавками высокодисперсных частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ), исследованы их структура, физико-механические и поверхностные свойства. При содержании ПТФЭ в Пк в количестве 0,2 – 3,0 масс. ч. краевой угол смачивания водой θ повышается до $97^\circ \div 151^\circ$. Величина θ зависит не только от содержания ПТФЭ, но и от шероховатости поверхности.

Исследованиями поверхности пленок и их криосколов методами СЭМ и РСМА установлено, что в процессе пленкообразования происходит концентрирование частиц ПТФЭ в приповерхностных слоях покрытия за счет их миграции к межфазной границе Пк/воздух: концентрация фтора в приповерхностном слое на порядок и более превышает концентрацию в объеме пленки.

Показано, что в зависимости от содержания ПТФЭ, марки фторопласта, дисперсности порошка эпоксидного олигомера, условий приготовления порошковых композиций, режимов пленкообразования могут быть получены гидрофобные глянцевые или глубокоматовые супергидрофобные ($\geq 150^\circ$) Пк с микрогетерогенной по химическому составу и текстуре поверхностью и более высокими эксплуатационными характеристиками.

1. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. – 2008. – Т.77. – №7. – С. 619-638.*
2. *Машляковский Л.Н., Гвоздикова Н.С., Егорова Н.А., Хомко Е.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – №11. – С.44-49.*

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Комаров И.К., Кнерельман Е.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: Bkmz.1994@yandex.ru

В настоящее время широкое распространение получили полимерные материалы с регулируемой пористой структурой. Такие полимеры могут служить носителями для различных активных веществ, например, лекарственных препаратов и катализаторов. Они обладают разветвлённой сетью мелких пор и каналов, которая позволяет им служить «контейнерами» для органических молекул, а также увеличивает их удельную поверхность, доступную для взаимодействия с субстратами.

Важной характеристикой пористых полимеров являются значения удельной поверхности $S_{уд}$ и объёма пор. В настоящее время для определения этих величин широко применяется метод низкотемпературной адсорбции азота, однако полученные таким методом значения $S_{уд}$ могут быть несколько заниженным из-за возможной небольшой величины энергии взаимодействия азота с молекулами полимера. Поэтому возникла задача определить значение удельной поверхности пористых образцов альтернативным методом. С этой целью было проведено исследование адсорбции органического красителя на пористых полимерах методом спектрометрии в видимом диапазоне.

Адсорбентом служили сополимеры диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ) с винилпирролидоном (ВП), в которых поры были сформированы путём удаления из них полимерного темплата, используемого в процессе сополимеризации. В качестве адсорбата был выбран краситель бенгальский розовый ($C_{20}H_4O_3Cl_4I_4$), который хорошо растворим в воде, не разлагается в течение длительного времени. Нами был определён молярный коэффициент экстинкции водного раствора красителя. Он составляет 93356 л/(моль*см) при длине волн 545 нм.

Образцы полимера помещали в раствор красителя известной концентрации. После завершения адсорбции измеряли оптическую плотность полученного раствора в максимуме поглощения (545 нм). По изменению оптической плотности вычисляли количество поглощённого красителя на 1 г полимера. Зная эффективный радиус молекулы бенгальского розового (1,27 нм) [1], определяли величину удельной поверхности – $S_{уд}$ пористого полимера. При этом предполагалось, что молекулы красителя образуют монослой на поверхности адсорбента.

Для этих же образцов определяли площадь поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота по уравнению БЭТ [2]. Значения удельной поверхности, определённые двумя методами, оказались достаточно близкими. Так, для образца сополимера с соотношением ДМТЭГ:ВП=40:60, в котором поры образуются при удалении 20% полимерного темплата, значения $S_{уд}$, полученные методами низкотемпературной адсорбции азота и по адсорбции бенгальского розового, составили 10,50 и 9,24 м²/г. Можно заключить, что достаточно простой и доступный метод низкотемпературной адсорбции азота может применяться для измерения удельной поверхности пористых сополимеров на основе диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ) с винилпирролидоном (ВП).

1. *Власова И.М., Кулешова А.А., Салецкий А.М.* Флуоресцентные характеристики и молекулярная ассоциация наномаркера бенгальского розового в растворах сывороточного альбумина человека. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия, 2011, № 5, стр. 44-48.
2. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. – 306 с.

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИНА МАГНИЯ

Конев Д.В.^{1,2}, Истакова О.И.^{1,2}, Серeda О.А.³, Шамраева М.А.³, Воротынцев М.А.^{1,2,3,4}
¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовова, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет
фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

⁴ Институт молекулярной химии университета Бургуинди, Франция

E-mail: dkfrvzh@gmail.com

Порфириновые системы представляют большой практический интерес благодаря уникальным физико-химическим, химическим и биохимическим свойствам. В последние годы были опубликованы работы, посвященные синтезу и исследованию электрохимических свойств полимерных пленок на основе порфина магния MgP [1, 2]. В этих работах впервые в мировой литературе были получены гомополимеры порфина магния rMgP с оригинальными оптическими и электрическими свойствами. Такие материалы, построенные только из порфириновых звеньев, представляют собой сопряженные полимеры, имеющие большие перспективы применения в электрокатализе и фотокатализе, в качестве сенсоров, фотоэлектрических преобразователей.

Углубленное изучение механизма синтеза пленки rMgP, а в особенности, установление количества отбираемых электронов у молекулы мономера в процессе электрополимеризации, представляет большой практический интерес, поскольку стехиометрически связано с количеством связей между мономерными блоками, т.е. дает возможность непосредственно определить этот важный структурный параметр полимерного материала.

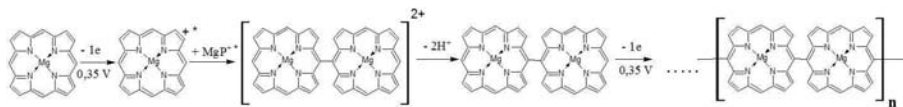


Рис. 1. Схема образования полимера в процессе электрополимеризации порфина магния

Количество электронов, затраченных на окисление молекулы мономера в расчете на одну мономерную единицу, является редокс-эквивалентом MgP в реакции электрополимеризации (рис.1). Целью настоящей работы являлось определение редокс-эквивалента MgP спектроскопическим методом, основанным на сопоставлении количества пропущенного через цепь заряда с убылью количества мономера в растворе.

Спектры поглощения раствора и зависимость тока полимеризации от времени регистрировали одновременно. Затем каждому измеренному спектру ставилась в соответствие величина пропущенного заряда, полученная интегрированием хроноамперограммы от начального момента времени до момента измерения соответствующего спектра. Далее была применена оригинальная математическая обработка спектральных данных, позволявшая отделить вклад мономера MgP в суммарное поглощение раствора от вклада растворимых продуктов его окисления (в основном его димера).

В результате была установлена величина редокс-эквивалента MgP, составляющая $2,3 \pm 0,1$ электрона на звено. На основании полученных данных сделаны выводы о молекулярной структуре полипорфина магния. Полученные данные были сопоставлены с результатами, измерений методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-13-01244).

1. Vorotyntsev M.A. et al. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 6703-6714.

2. Konev D. V. et al. // Electrochimica Acta. 2014. V. 122. P. 3-10.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДА НА СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛИИМИДА

Пивоваренок С.А., Королькова К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: Ksu_korolkova@mail.ru

Полимерные материалы являются хорошей альтернативой материалам, которые традиционно используются для изготовления диэлектрических слоев в производстве полупроводниковых устройств. В различных отраслях техники перспективным электроизоляционным материалом является полиимид (полиимидные пленки). Например, полиимид широко используется в авиации, электронике, электротехнике, радиотехнике и других отраслях промышленности. В электронике полиимиды используют при изготовлении конденсаторов, многоканальных кабелей, гибких печатных схем, в качестве диэлектрической основы многослойных коммутационных плат, т.к. обладают следующими свойствами:

- высокой химической инертностью;
- хорошо металлизуются;
- высокой механической прочностью;
- отличными диэлектрическими характеристиками;
- гибкостью и хорошей стойкостью к радиации.

Наиболее важной особенностью этого материала является способность сохранять физико-механические и электроизоляционные свойства в широком интервале температур, что повышает температуру эксплуатации приборов на его основе.

Для исследования плазмохимических процессов в условиях безэлектродного ВЧ – разряда использовалась установка «Платран-100ХТ». Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром 100 мм, а также меньших размеров толщиной от 0.3 до 2 мм. Эксперименты проводились при давлении рабочего газа $p = 0.19$ Па, вкладываемой мощности $W_{rf} = 950$ Вт, мощности смещения $W_{bias} = 0-300$ Вт, поток газа составлял 20 см³/мин. Температура образцов во всех экспериментах поддерживалась постоянной и составляла 373 К. Образцы представляли собой полиимидные пленки марки Kapton толщиной ~ 50 мкм и размером ~ 1x1 см. Каждый последующий образец обрабатывался дольше предыдущего на 30 с. Минимальное время обработки составило 30 с, а максимальное 180 с. Первая партия образцов обрабатывалась в отсутствии мощности смещения на подложкодержателе, вторая – при мощности смещения 150 Вт, третья – при максимальной мощности 300 Вт. Скорость травления определялась гравиметрическим методом, путем взвешивания образцов до и после обработки в плазме на аналитических весах WA-34 с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

В качестве внешних параметров разряда выступали мощность смещения и состав плазмообразующего газа. Эксперименты показали, что при разбавлении рабочего газа (CF₂Cl₂) кислородом в соотношении 1/1 средняя скорость травления пленки незначительно увеличилась и составила 0.7 мкм/мин. В том случае, если на подложкодержатель подавать мощность смещения 150 Вт, то в плазме CF₂Cl₂/O₂ происходило увеличение скорости травления материала в среднем приблизительно в 2 раза. При подаче мощности смещения 300 Вт, скорость травления полиимидной пленки увеличивалась в среднем приблизительно в 3.5 раза, что говорит об увеличении эффективности физического распыления материала.

Работа выполнена при государственной поддержке, в рамках базовой части государственного задания.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА

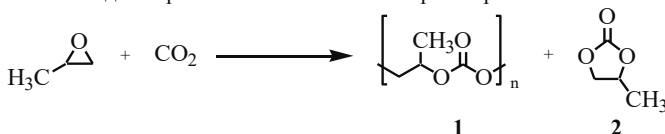
Кудрявцева Е.В.¹, Чуканова О.М.², Седов И.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: elenakudryavts@yandex.ru

Диоксид углерода является альтернативным возобновляемым дешёвым источником углерода. Реакции CO₂ с эпоксидами интенсивно исследуются в последнее время, что связано с открытием эффективных каталитических систем этих процессов. Реакция CO₂ с пропиленоксидом (ПО) протекает с образованием двух продуктов: алифатический поликарбонат (1) является новым биосовместимым полимерным материалом, циклический карбонат (2) может находить применение как «зелёный» растворитель.



В данной работе реакцию CO₂ с ПО проводили при температуре 35°C, давлении CO₂ 0,4-1 МПа. В качестве катализатора использовали порфириновый комплекс кобальта TRPCoCl (5,10,15,20-тетрафенилпорфирин кобальта хлорид) в сочетании с солью четвертичного аммония в роли сокатализатора PPNCl (бис(трифенилфосфин)иминия хлорид). В работе исследовали влияние условий проведения реакции на скорость и селективность процесса, изучая кинетику с помощью установки, разработанной в ИПХФ РАН, которая позволяет регистрировать расход CO₂ в ходе реакции по падению давления в мерной ёмкости.

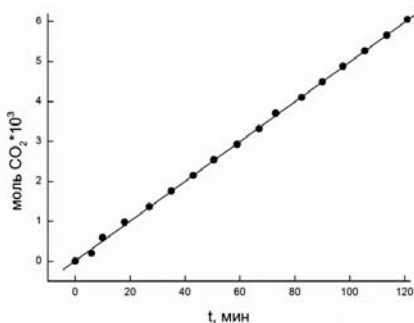


Рис. 1. Зависимость поглощения CO₂ со временем. Условия реакции: 35°C, 0,6 МПа.

В присутствии описанной каталитической системы реакция протекала при постоянной скорости. Типичный вид зависимости поглощения CO₂ со временем представлен на рис. 1. Для анализа селективности процесса регистрировали спектр ЯМР ¹H продуктов реакции и измеряли количество молей РО в поликарбонате и циклическом карбонате.

Установлено, что сополимеризация CO₂ с РО в присутствии порфиринового комплекса кобальта протекает в мягких условиях. Максимальная скорость наблюдалась при 35°C, давлении CO₂ 0,6 – 0,8 МПа.

Условия реакции оказывают значительное влияние на её скорость и селективность. Наиболее важным

фактором, определяющим селективность процесса, является соотношение сокатализатор/катализатор. Варьирование давления в диапазоне 0,4 – 1 МПа сопровождалось небольшим изменением скорости реакции (до 20%), что свидетельствует о способности порфириновых комплексов кобальта эффективно катализировать реакцию в условия низких давлений и температур.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛКИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НЕДОПИРОВАННЫЙ И ДОПИРОВАННЫЙ ПОЛИАНИЛИН

Золотова А.Ю., Курбатов В.Г., Индейкин Е.А.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: kurbatovvg@list.ru

Возможность обратимого перехода ПАН из одной формы в другую открывает возможности для использования его в качестве катализатора некоторых реакций, например гидролиза сложных эфиров глицерина и др. [1, 2]. Это позволяет предположить, что полианилин (ПАНи) способен ускорять процесс отверждения алкидных композиций, действуя аналогично сиккативам. Целью данной работы является исследование процесса отверждения алкидных композиций в присутствии допированного и недопированного ПАНи и свойств, сформированных из них покрытий.

В качестве объектов в данной работе использовались алкидный пентафталевый олигомер, допированный и недопированный ПАНи эмеральдиновой формы, а в качестве сиккативов нафтенат свинца-марганца (НФ-1) и октоат марганца (ОМ). Содержание ПАНи в композициях варьировалось от 0 до 0,75 % масс.

При отверждении алкидных композиций в присутствии НФ-1 при повышенной температуре (60°C) установлено, что введение ПАНи приводит к росту содержания гель-фракции. Возможность ПАНи обратимо переходить одной формы в другую, позволяет ему оказывать сходное влияние с дополнительным введением сиккатива. Вероятно, этим и обусловлено увеличение содержания гель-фракции в данных композициях. Отверждение таких композиций при 20°C, так же приводит к увеличению содержания гель-фракции в алкидных композициях по сравнению с композицией без ПАНи. Установлено, что при использовании в качестве сиккатива ОМ значение гель-фракции в алкидных покрытиях практически не зависит от содержания ПАНи. Содержание гель-фракции находится на уровне ~80%. В покрытиях отвержденных при температуре 20°C содержание ПАНи также не оказывает заметного влияния на величину гель-фракции. Показано влияние допированного и недопированного ПАНи на содержание перекисных и гидроперекисных групп в алкидном олигомере.

Методом одноосного растяжения определены упруго-деформационные свойства алкидных покрытий. Максимум значение предела прочности и модуля упругости покрытий наблюдается при содержании ПАНи 0,0625 % масс. Увеличение содержания ПАНи в алкидных композициях приводит к резкому снижению предела прочности, что связано с появлением большого числа дефектов в пленке, которые являются концентраторами напряжения. Исследовано влияние ПАНи на упруго-деформационные свойства алкидных покрытий, сформированных в присутствии ОМ. Показано, что модуль упругости и предел прочности алкидных покрытий снижается с увеличением содержания ПАНи.

Спектроскопией электрохимического импеданса установлено, что с увеличением содержания ПАНи в алкидных покрытиях, сформированных с использованием в качестве сиккатива НФ-1, происходит увеличение защитных свойств. Противокоррозионные свойства алкидных покрытий сформированных с использованием ОМ не зависят от содержания ПАНи в них.

1. Zieba A., Drelinkiewicz A., Konyushenko E.N., Stejskal J. // Appl. Catal. A. 2010. V. 383. P. 169.
2. Malladi S.R., Srinivasan P. // J. Mol. Catal. A. 2003. Vol. 201. P. 289-296.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО РЕЖИМА ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭД20/ДАДФМ

Малков Г.В.¹, Вашуркин Д.В.², Гарифуллин Н.О.¹, Бакешко А.В.¹

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

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Современное научно-техническое развитие различных отраслей экономики базируется на широком использовании полимерных материалов, особое место среди которых занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Расширяющиеся области их применения ставят задачи создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными, в том числе, функциональными свойствами.

В качестве полимерных матриц ПКМ для высокопрочных изделий конструкционного назначения интенсивно используются термореактивные связующие, в частности на основе эпоксидных олигомеров. Эпоксидные олигомеры обладают хорошей адгезией к углеродным и органолокнам, высокими деформационно-прочностными характеристиками, теплостойкостью, низкой усадкой и другими ценными свойствами. Потребительские свойства эпоксидных связующих реализуются только в отвержденном состоянии, они определяются видом отвердителя и химическим строением эпоксидного олигомера. Поэтому очевидно, что оптимального сочетания физических свойств отвержденного связующего и технологических параметров процесса отверждения невозможно достичь, не имея представления о кинетических параметрах процессов, протекающих при отверждении композиций из эпоксидного олигомера и отвердителя.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетических закономерностей протекания процесса отверждения эпоксиаминного связующего, представляющего собой смесь эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (техн., Тонокс) при соотношении функциональных групп [NH]/[эпоксид] 1/1 и 0,75/1. Исследования проводились в изотермическом и неизотермическом температурных режимах с использованием ИКС-методики в ближнем ИК диапазоне для определения предельной степени конверсии эпоксидных групп. Получены температурные зависимости кинетических параметров процесса отверждения для двух феноменологических схем, учитывающих «запределывание» зависимости степени отверждения от времени, т.е. переход реакции в диффузионно-контролируемую область. Для определения зависимости прочностных свойств отверждаемого связующего от времени отверждения и температуры был использован метод ДМА.

На основании проделанной работы проведена предварительная оптимизация температурно-временного режима отверждения связующего ЭД-20/ДАДФМ, позволяющая обосновано сократить длительность отверждения в сравнении с режимом, применяемым на практике в настоящее время.

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ КОМПЕНСАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА И ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ

Маткивская Ю.О., Семенчычева Л.Л.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: yulia-univer@mail.ru

Метод радикальной компенсационной сополимеризации позволяет решать важную задачу - получение сополимеров однородного состава. Ранее показано, что сополимеризация алкил(мет)акрилатов с винил-н-бутиловым и винил-изо-бутиловым эфирами при их кипении проходит с высокой скоростью до глубоких степеней превращения активного мономера в стационарном температурном режиме при иницировании динитрилом азизомаасляной кислоты (ДАК) [1].

В данной работе изучены характеристики сополимеризации бутилакрилата и винилбутилового эфира нормального и изо-строения в присутствии триалкилборанов в сочетании с кислородом и дитрет.бутилперокситрифенилсульфуром как альтернативных инициаторов, способных генерировать радикалы в широком диапазоне температур [2]. В условиях компенсационной сополимеризации в кипящем мономере при дозировании бутилакрилата получены данные в сравнимых условиях при иницировании ДАК и элементоорганических инициаторами об относительных активностях, конверсии мономеров, составе, молекулярно-массовых характеристиках сополимеров с использованием методов физико-химического анализа.

Установлено, что многие параметры процесса и характеристики сополимеров идентичны для инициаторов различной природы. При этом выявлены особенности в присутствии элементоорганических инициаторов, касающиеся конверсии мономеров и молекулярно-массовых характеристик и связанные с активным взаимодействием триалкилборанов с кислородом воздуха, всегда присутствующим в незначительных количествах при указанном способе получения сополимеров.

Новые сополимеры испытаны в качестве модификаторов вязкости смазочных масел на примере синтетической основы – диоктилсебагината (ДОС). Выявлены хорошая загущающая способность и устойчивость растворов к механической деструкции в модельных условиях по ГОСТ 6794-75. Это косвенно подтверждает однородность состава сополимера. Получены сравнительные данные о свойствах растворов в ДОС новых сополимеров и коммерческих присадок. Полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать предлагаемый метод синтеза сополимеров алкил(мет)акрилатов с винил-алкиловым эфирами как способ производства конкурентноспособных отечественных загустителей смазочных масел.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

1. Гераскина Е.В. Синтез сополимеров на основе виниловых мономеров с применением компенсационного метода и их использование в качестве модификаторов вязкости смазочных масел. Дисс. канд. хим. наук. Казань. 2015 г
2. M.Yu. Zaremski, E.S. Garina, M.E. Gurskii, Yu.N. Bubnov // Polymer Science. Series B. – 2013. – V. 55, № 5–6. – P. 304–326.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ В СОЧЕТАНИИ С СИНХРОТРОННОЙ НАНОФОКУСНОЙ ДИФРАКЦИЕЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

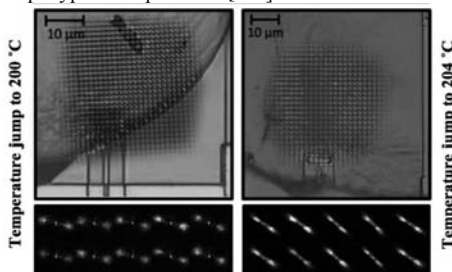
Мельников А.П.¹, Rosenthal М.², Иванов Д.А.¹

¹ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

² *European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France*

E-mail: melnikov.al.pe@gmail.com

Работа посвящена развитию комплексного метода, сочетающего сверхбыструю in-situ калориметрию на чипе и синхротронную нанофокусную дифракцию рентгеновских лучей, для изучения процессов структурообразования в частично-кристаллических образцах типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата) и объяснения механизмов множественного плавления данного полимера. Возможность проведения подобных исследований актуальна при работе с материалами, характеризующимися сложным фазовым поведением, как, например, склонными к переходам в метастабильные состояния, а также демонстрирующими быстропротекающие процессы структурной перестройки в ходе температурной обработки [1-5].



В ходе кратковременных отжигов при различных температурах образцов, закристаллизованных при температуре 200 °С, были проведены исследования эволюции структуры образцов методами малоуглового рентгеновского рассеяния. В частности, было показано, что при нагреве выше температуры кристаллизации хорошо ориентированные двухточечные дифрактограммы трансформируются в дифрактограммы типа «стрики», что свидетельствует о нарушении дальнего порядка в упаковке кристаллов поли(триметилен терефталата).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение № 14.604.21.0079, RFMEFI60414X0079).

1. *Rosenthal M., Doblas D., Hernandez J. J., Anokhin D.V., Burghammer M., Ivanov D.A. // Journal of Synchrotron Radiation - 2014. - Т. 21 - № 1. - С. 223–228.*
2. *Melnikov A.P., Rosenthal M., Rodygin A.I., Doblas D., Anokhin D.V., Burghammer M., Ivanov D.A. // European Polymer Journal. - 2016. - Т. 77*
3. *Melnikov A.P., Rosenthal M., Burghammer M., Anokhin D.V., Ivanov D.A. // Applied Mechanics and Materials. - 2015. - Т. 788. - С. 136–142.*
4. *Melnikov A.P., Rosenthal M., Burghammer M., Anokhin D.V., Ivanov D.A. // Nanotechnologies in Russia. - 2016. - Т. 11 - № 5-6 - С. 28-32*
5. *M. Rosenthal, A. P. Melnikov, A. A. Rychkov Doblas D., Anokhin D.V., Burghammer M., Ivanov D.A. // Fast Scanning Calorimetry, Chapter: Chapter 9. Springer International Publishing Switzerland - 2016.*

МОДИФИКАЦИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИНОРБОРНЕНАХ ПУТЕМ ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ – ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Моронцев А.А.^{1,2}, Жигарев В.А.^{1,2}, Филатова М.П.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Белов Н.А.¹,
Грингольд М.Л.¹

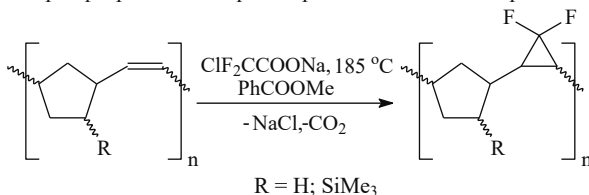
¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,
Москва, Россия

E-mail: morontsev@mail.ru

Направленный дизайн полинорборненов является эффективным путем синтеза высокопроницаемых полимерных материалов [1]. Основные подходы, до сих пор использовавшиеся в дизайне полинорборненов, включали введение объемных боковых заместителей в исходный мономер и изменение жесткости основной цепи путем синтеза полимеров по аддитивной и метатезисной схемам. Вместе с тем, влияние модификации метатезисных полинорборненов (МПНБ) по имеющимся в основной цепи двойным связям на газоразделительные свойства практически не изучено. Проводилось гидрирование МПНБ, главным образом, для увеличения хемо- и термостабильности, приводившее к снижению газопроницаемости полимеров. Недавно нами была показана возможность регулирования газопроницаемости путем эпексидирования МПНБ [2].

В данной работе изучено влияние гем-дифторциклопропанирования (ФЦ) МПНБ на их газотранспортные свойства. В качестве объектов исследования выбраны незамещенный полинорборнен (ПНБ) - коммерческий продукт, а также поли(триметилсиллнорборнен) (ПНБSi). Исходные полимеры синтезированы путем полимеризации норборнена и 5-триметилсиллнорборнена по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбенового комплекса Граббса 1-го поколения. ФЦ осуществлено под действием дифторкарбена, генерируемого путем термоллиза хлордифторацетата натрия в среде метилбензоата при 185 °С (схема).



Найдены условия практически исчерпывающего ФЦ при сохранении достаточно высокой молекулярной массы полимеров, обеспечивающей им хорошие пленкообразующие свойства. Полученные полимеры охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si – ЯМР, ИК спектроскопии, ГПХ и ДСК. Показано, что модификация МПНБ существенно влияет на их газоразделительные свойства. Замена двойных связей на гем-дифторциклопропановый фрагмент значительно увеличивает газопроницаемость (например, в 2-2,5 раза по кислороду для ПНБ).

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-19-01362).

1. Finkelshtein E., Bermeshev M., Gringolts M., et al., // Russ. Chem. Rev. 2011, 80, 341.
2. Morontsev A., Belov N., Guseva M., Gringolts M., // Abstract Book of the 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern Problems of Polymer Science”, 2015, 74.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТЕ В СРАВНЕНИИ С КОММЕРЧЕСКИМИ ЗАГУЩАЮЩИМИ ПРИСАДКАМИ

Пегеев Н.Л., Маткивская Ю.О.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Низкотемпературные характеристики смазочных масел: кинематическая вязкость и температура застывания - играют важную роль при эксплуатации. Для стабилизации вязкостно-температурных свойств масел в их состав добавляют специальные вязкостные присадки, относительно мало повышающие вязкость базового масла при низкой температуре, но значительно увеличивающие вязкость при повышении температуры. Ранее было установлено, что чередующиеся сополимеры бутилакрилата с винилбутиловым эфиром проявляют хорошие загущающие свойства в смазочных маслах, при этом проявляя высокую устойчивость к механической деструкции.

Целью данной работы являются испытания растворов сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в диоктилсебацинате, как синтетической основе современных смазочных масел, по низкотемпературным параметрам: кинематической вязкости и температуре застывания - в сравнении с коммерческими загущающими присадками.

Синтез сополимеров проводили в четырехгорлой колбе, помещенной в термостат, снабженной обратным холодильником, лопастной мешалкой, термпарой и отводом для ввода реактивов. В колбу помещали винилбутиловый эфир, взятый в избытке по отношению ко второму мономеру, нагревали при перемешивании до кипения. Затем дозировали раствор инициатора в активном мономере, изменяя скорость введения. По истечении заданного времени синтеза колбу охлаждали с применением водяной бани. Не прореагировавшие мономеры откачивали при пониженном давлении (до 0.5 мм.рт.ст.). В условиях вакуумирования полимер сушили в колбе до постоянного веса. Для сополимеров определяли состав, используя методы ИК и ЯМР –спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики методом ГПХ, для раствора сополимера в диоктилсебацинате определяли кинематическую вязкость при минус 40⁰С по ГОСТ 33-2000 и температуру застывания по ГОСТ 20287-91 в сравнении с таковыми для коммерческих присадок.

Анализ проведенных исследований показал, что варьируя скорость подачи бутилакрилата к винилалкиловому эфиру можно получать однородный сополимер разного состава. Молекулярно массовые параметры полученных сополимеров различаются незначительно. Температура застывания ниже, а кинематическая вязкость выше для сополимеров, содержащих бутилакрилат чуть более эквимольного.

Проведены испытания сополимеров как загущающих присадок к ряду коммерческих гидравлических и трансмиссионных масел.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

1. *Semenycheva L.L., Geras'kina E.V., Matkivskaya Yu.O., Mojkin A.A., Kurskii Yu. A. // Rus. J. Appl. Chem., 2015, vol.88, pp. 1686–1691.*

ТЕРМО- И ФОТО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Пирязев А.А.¹, Анохин Д.В.^{1,2}, Бобровский А.Ю.¹, Иванов Д.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

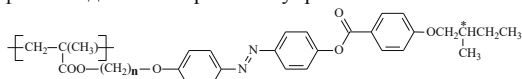
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: stunnn@gmail.com

Известно, что структура и текстура жидких кристаллов легко управляется такими внешними воздействиями, как приложение механических напряжений, внешних электромагнитных полей, и т.д. Зачастую, комбинация воздействий может приводить к формированию новых необычных структур. Такие процессы структурообразования также в значительной степени влияют на макроскопические свойства. В частности, меняя конформацию fotocувствительных молекул под действием излучения (изомеризация) или их ориентацию по отношению к подложке, можно управлять фотохромными свойствами материала с обратимым откликом на внешние воздействия. [1] В данной работе был предложен метод контроля структуры fotocувствительных систем путем комбинации нагрева и УФ-облучения (Рис. 1).

Было показано, что для систем гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, имеющих fotocувствительную группу, химическая природа боковых групп в значительной мере влияет на строение ЖК-фаз и их поведение при нагреве (Рис.2, слева). При помощи методов рентгеноструктурного анализа, были построены модели ЖК-фаз сложного строения. Используя специально разработанную и изготовленную ячейку, в реальном времени была исследована кинетика изомеризации ЖК-блоков в тонких пленках под действием УФ-облучения (Рис. 2, справа).

Полученные результаты имеют большое значение для понимания природы формирования ЖК-фаз и создания материалов с управляемыми оптическими свойствами.



n=6: PMAzo-6, n=10: PMAzo-10

Рисунок 1. Химическая структура исследуемых систем.

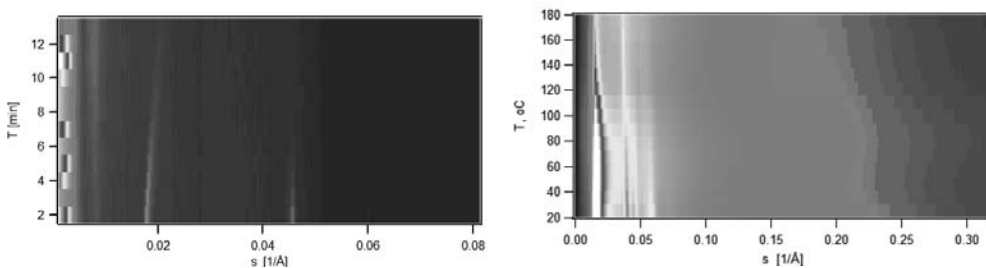


Рисунок 1. Изменение структуры PMA6AZOF* при облучении (слева) и нагреве (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2016-2018 годы (№ стипендии СП-2238.2016.1).

1. Y. Zhao, T. Ikeda, eds., Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals, Wiley 2009.

ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И МЕДИ

Помогайло Дм.А.^{1,2}, Петрова Л.А.², Баринов С.В.³, Кыдралиева К.А.¹, Джардималиева Г.И.^{1,2}
¹Московский авиационный институт, Москва, Россия
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
³TANGSIMA Ltd., Екатеринбург, Россия
E-mail: dimanpom@mail.ru

Металлополимерные нанокompозитные материалы рассматриваются как перспективный класс функциональных материалов, так как они сочетают в себе преимущества неорганических материалов (высокая чувствительность) и органических полимеров (гибкость, диэлектрические свойства, пластичность и перерабатываемость). Настоящее исследование посвящено получению и исследованию структуры, состава, термомеханических и защитных (барьерных) свойств полимерных нанокompозитов на основе Cu (II). В качестве полимерной матрицы использованы крупнотоннажные термопласты – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и линейный полиэтилен низкой плотности.

Для синтеза медь-содержащих нанокompозитов на основе различных типов полиэтилена выбраны два подхода: использование заранее полученных наночастиц меди (*ex situ*) и получение наночастиц меди в процессе смешения в расплаве (*in situ*). Синтез наночастиц меди осуществлялся термическим разложением прекурсора – формиата меди (II) при 180-200°C в предварительно вакуумированной самогенерированной атмосфере в течение 2 ч. Состав и структура нанокompозитов изучена с использованием методов ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской дифракции и СЭМ.

Согласно данным СЭМ образующиеся наночастицы равномерно распределяются в объеме полимерной матрицы, о чём свидетельствует отсутствие несплошностей по границам раздела частиц с полимерной матрицей. Анализ дифрактограмм образцов нанокompозитов показал наличие пиков как от полиэтилена, что указывает на отсутствие его деструкции и сохранение структуры, так и от наночастиц меди. Наночастицы меди, сформированные *ex situ*, имеют средние размеры 30-49 нм, тогда как в расплаве полиэтилена (*in situ*) формируются наночастицы меньшего размера 21-29 нм и с более узким распределением по размерам, что указывает на стабилизирующее действие расплава полиэтилена.

Исследование теплофизических свойств нанокompозитов указывает на незначительное снижение температуры плавления и степени кристалличности нелинейного полиэтилена при введении 3 масс. % наночастиц для обоих образцов нанокompозитов, полученных методами *ex situ* и *in situ*.

При введении модификаторов в состав ЛПЭНП происходит незначительное увеличение предела прочности и модуля упругости и незначительное снижение эластичности (удлинение при растяжении) полимера. Термостабильность полимеров с добавлением наночастиц меди увеличивается до 40 °С по сравнению с исходным образцом.

Испытания защитных свойств по воздействию к сернистому газу и соляному туману продемонстрировали, что Cu⁰-наполненные пленки повышают защитную способность нанокompозитных пленок на основе линейного полиэтилена с содержанием 3 масс. % меди до 90%.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕПЕНЬ НИТРОВАНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Родин М.Д.¹, Романова Л.Б.², Барина Л.С.², Тарасов А.Е.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: maxrodin2011@gmail.com

Энергетические материалы находят широкое применение в современных устройствах и технологиях. Так, например, они служат рабочим телом в твердотопливных двигателях геофизических ракет, газогенераторах различного назначения, используются при изготовлении пиротехнических смесей, а также в ряде других производственных процессов. В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых энергетических систем. Примерами подобных систем могут выступать комплексы включения циклодекстринов с различными энергетическими соединениями, а также полиуретановые сополимеры неполных нитратов циклодекстринов с олигодиолами различной природы. Для получения полиуретанов максимальной молекулярной массы, необходимо получать неполные нитраты циклодекстрина с заданным количеством гидроксильных групп.

Таким образом, целью работы было исследование влияния концентрации азотной кислоты на степень нитрования β -циклодекстрина.

В ходе работы, при варьировании концентрации азотной кислоты, использованной в качестве нитрующего агента, от 85 до 100 мас.% были получены неполные нитраты циклодекстрина с содержанием гидроксильных групп от 1 до 10. Количество пронитрованных гидроксильных групп определяли с использованием ИК-спектроскопии. Относительная ошибка метода составляет 2%. Использование ИК-спектроскопии позволило оценить степень замещения гидроксильных групп, находящихся в положениях 2, 3 и 6 глюкопиранозного звена, поскольку сигналы валентных колебаний аналитических полос нитрогрупп раствора НЦД в тетрагидрофуране, находящихся в разных положениях глюкопиранозного звена циклодекстрина, имеют разные частоты (1679, 1660 и 1645 cm^{-1}) и перекрываются лишь частично. Показано, что реакционная способность гидроксильных групп, находящихся в разных положениях глюкопиранозного звена, различна и первыми нитруются гидроксильные группы, находящиеся в положении 6.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-29-01041 Офи-м).

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЕЦИЗИОННОГО СИНТЕЗА: ХИРАЛЬНОСТЬ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Родыгин А.И.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: RodyginAI@yandex.ru

Полиэтилен занимает одну из ведущих позиций в разработке, внедрении и производстве в самых различных областях науки и техники. В последнее время разрабатывается большое количество различных гомо- и со-полимеров полиэтилена, получаемых полимеризацией в присутствии полярных и неполярных со-мономеров. Нельзя недооценивать влияние распределения мономеров вдоль углеродной цепи, которое, совместно с типом и долей со-мономеров, определяет формирование структуры и морфологии полимеров. [1].

Благодаря разработанной новой технологии поликонденсации полиэтилена стало возможно получать полиэтилены с точным замещением атома водорода (H) в главной цепи галогенами (F, Cl, Br) на 9, 15, 19, 21 углеводе главной цепи. [2, 3]. Известно, что изменение внешних условий формирования влияет непосредственно на хиральность получаемых геликоидных структур, построенных из нехиральных полимерных цепей. В отличие от хиральных полимерных цепочек, которые способны образовывать ламеллярные структуры только одного направления скрученности, изучаемые полимерные структуры теоретически способны формировать геликоиды различной хиральности внутри одной сферолитической структуры. [4]

Целью данной работы, выполняемой совместно с химиками из Университета Флориды, является проведение углубленного анализа микроструктуры и термомеханических свойств точно-замещенных полиэтиленов с помощью микрофокусной дифракции рентгеновских лучей в Европейском центре синхротронного излучения в Гренобле (ESRF) и уникального нанокалориметрического оборудования лаборатории Инженерного материаловедения Факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ.

В настоящей работе использованы результаты экспериментов дифракции на малых и больших углах, проведенных с помощью микрофокусных и нанофокусных пучков рентгеновских лучей (ESRF, линия ID13). Исследована хиральность сферолитических структур, образованных полиэтиленом с регулярно расположенными атомами хлора на каждом 15 атоме основной углеродной цепи. Информация о хиральности структуры извлекается путем моделирования кристаллической ячейки и анализа полученных дифрактограмм. Исследованы причины, приводящие к неравномерному распределению хиральности в сформированных структурах.

Выражаем благодарность Иванову Д.А., Анохину Д.В. и Розентало М. за участие в работе, полезные наставления и помощь в обсуждении результатов.

1. *Alamo, R. G.; Mandelkern, L. // Thermochim. Acta 1994, 238, 155.*
2. *Boz, E. et al. // Macromolecules 2008, 41, 1647.*
3. *Boz, E.; Nemeth, A. J.; Alamo, R. G.; Wagener, K. B. // Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 137.*
4. *M. Rosenthal, M. Burghammer, G. Bar, et al. // Macromolecules 2014, 47, 8295.*

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КРОСС-МЕТАТЕЗИСА МЕЖДУ ПОЛИ(ТРИМЕТИЛСИЛИЛНОРБОРНЕНОМ) И ПОЛИОКТЕНАМЕРОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА 1-ГО ПОКОЛЕНИЯ

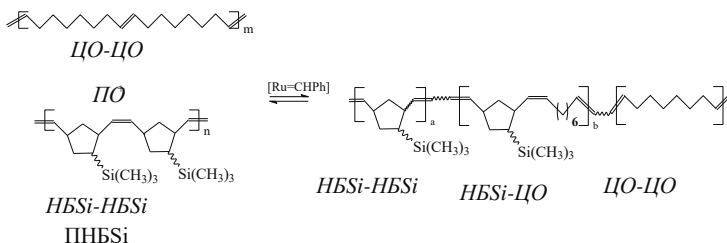
Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Шандрюк Г.А.,
Роечко А.В., Кудрявцев Я.В., Финкельштейн Е.Ш.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: denisova@ips.ac.ru

Олефиновый метатезис остается одной из наиболее привлекательных областей органической и полимерной химии. В последние годы начаты исследования реакции полимерного кросс-метатезиса, позволяющего синтезировать сополимеры с помощью макромолекулярной реакции. В частности, нами были получены сополимеры норборнена и циклооктена путем межцепного обмена соответствующих гомополимеров в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения [1, 2]. Ценность этого результата объясняется невозможностью получения таких сополимеров метатезисной сополимеризацией непосредственно из мономеров.

В литературе накоплен значительный опыт синтеза кремнийзамещенных норборненов и полимеров на их основе, которые могут обладать перспективными мембранными характеристиками. В данной работе показана возможность проведения кросс-метатезиса между гомополимером 5-триметилсилил-2-норборнена (ПНБСи) и полиоктенамером (ПО) на рутениевом катализаторе Граббса 1-го поколения в хлороформе при комнатной температуре.



С помощью *in situ* мониторинга активных центров метатезиса – Ru-карбеновых комплексов - методом 1H ЯМР изучена кинетика реакции. Показано, что на ранней стадии указанные активные центры формируются при взаимодействии между инициатором и звеньями октенамера. В дальнейшем в системе протекает межцепная обменная реакция, и в течение нескольких суток формируется полностью случайный сополимер. Малая скорость реакции обусловлена, по-видимому, стерическими затруднениями при взаимодействии активных центров со звеньями триметилсилилнорборнена, в которых объемные заместители экранируют реакционноспособную C=C связь. На промежуточных стадиях реакции получены и охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ДСК новые мультиблок-сополимеры. Проведенные кинетические исследования позволяют предсказывать их степень блокности и, таким образом, управлять реакцией межцепного кросс-метатезиса.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-7525.2015.3).

1. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshstein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316–319.
2. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshstein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P.1796–1808.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Рутенберг В.Д., Тенчурин Т.Х., Шепелев А.Д., Мамагулашвили В.Г.
НИИ "Курчатовский институт", Москва, Россия
E-mail: rutenberg@phystech.edu

Объектом исследования в данной работе является поливинилпирролидон и его растворы. Поливинилпирролидон (ПВП) - синтетический, растворимый в воде полимер. Методом электроформования был исследован процесс образования волокон из растворов ПВП различных молярных масс (35 000, 360 000, 1 300 000 г/моль), в качестве растворителя использовали дистиллированную воду и дистиллированную воду/спирт (1:1).

Один из способов получения материалов на основе ПВП это метод электроформования (ЭФ). ЭФ-процесс – формирование волокон в электрическом поле в результате действия электростатических сил на струю полимерного раствора. Под воздействием высокого напряжения, подающегося через капилляр на каплю полимерного раствора, происходит её растяжение и превращение в стационарную струю, которая движется в направлении заземленного металлического электрода. В процессе испарения с поверхности струи растворителя происходит отверждение струи и образование волокна. Дрейфуя в том же направлении, волокна осаждаются на неподвижном электроде хаотичным образом. Преимущество данного метода заключается в том, что, изменяя параметры установки и параметры раствора (вязкость, электропроводность), можно влиять на морфологию полученного вещества.

Исследованы электрореологические свойства растворов, зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов разных молярных масс, проведены динамические тесты. Результаты реологических исследований позволили установить концентрацию ПВП, достаточную для начала процесса волокнообразования в электрическом поле Рис 1. Установили, что вязкость растворов также зависит от типа растворителя: в растворах с содержанием спирта вязкость выше.

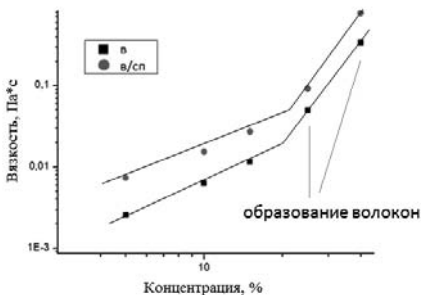


Рис. 1 Зависимость вязкости от концентрации ПВП молярной массы 360 000 г/моль в растворе с дистиллированной водой и дистиллированной водой/спиртом (1:1) в логарифмическом масштабе.

материал на основе ПВП. Средний диаметр волокон, полученных из растворов с добавлением ПВП молярной массы 35 000 г/моль, 360 000 г/моль и 1 300 000 г/моль, составляет от 0.5 мкм до 1.5 мкм.

Электропроводность раствора также зависит от концентрации полимера и влияет на процесс волокнообразования. Обнаружено, что электропроводность растворов незначительно возрастает с увеличением концентрации ПВП в растворе. Электропроводность растворов ПВП зависит от состава растворителя: для ПВП (молярной массой 35 000 г/моль) в дистиллированной воде менялась в диапазоне от 100 мкСм/см до 160 мкСм/см, дистиллированной воде/спирте (1:1) от 20 мкСм/см до 45 мкСм/см в том же диапазоне концентраций полимера, для каждой молярной массы данный диапазон свой.

В процессе выполнения работы удалось подобрать оптимальные значения параметров процесса электроформования, что позволило получить волокнистый

НОВЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рыжих В.Е., Алентьев А.Ю., Царёв Д.А., Ямпольский Ю.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: kochenkova@ips.ac.ru

Скрининг и анализ имеющихся данных по связи структуры и свойств полимерных материалов крайне важен для их направленного поиска и создания на их основе новых газоразделительных мембран. Возможности для такого поиска открывает База данных по газоразделительным свойствам стеклообразных полимеров [1], созданная в Лаборатории мембранного газоразделения ИНХС РАН. Ранее для прогнозирования транспортных свойств полимеров был использован метод групповых вкладов [2]: каждому атому в структуре мономерного звена приписывался определенный инкремент, и на этой основе удавалось предсказывать коэффициенты проницаемости полимеров.

Необходимость повышения точности подобных предсказаний заставила нас разработать новый метод. В нем структурная формула мономерного звена представлена в виде молекулярного графа, в котором вершинами являются все атомы мономерного звена, кроме водорода, а его ребрами являются связи между атомами. Суть нового метода в том, что ищутся инкременты, характерные для различных связей. Такой подход (метод связевых вкладов или МСВ) не применялся ранее. Он отличается большим числом инкрементов и лучшей точностью предсказаний.

Коэффициенты корреляции предсказанных и экспериментальных значений коэффициентов проницаемости для различных газов в случае МСВ были значительно увеличены по сравнению с применявшимися ранее подходами: они составили 0.90-0.94 по сравнению со значениями 0.83-0.88 для старых методов. В докладе будут представлены данные о расчетных значениях коэффициентов диффузии и проницаемости для разных газов, сравнения с новыми недавно исследованными полимерами, корреляции прогнозируемых и экспериментальных значений селективности для пар газов и построены «синтетические» диаграммы Робсона. Было показано, что найденные инкременты пригодны также для расчёта коэффициентов проницаемости статистических сополимеров.

1. База Данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров». Информрегистр РФ.1998. № 3585.
2. *Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K.* // J.Membr.Sci. 149 (1998) 203–220.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ В КАЧЕСТВЕ МАКРОИНИЦИАТОРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ Н-БУТИЛАКРИЛАТА

Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: masil@icp.ac.ru

Блок-сополимер – это два или более полимерных фрагмента (блока), соединенных вместе ковалентной связью, при этом каждый из блоков отличается по химическому составу или строению цепи. Из-за термодинамической несовместимости, присущей большинству полимеров, в блок-сополимерах происходит фазовое разделение. Ковалентная связь между блоками препятствует разделению на макроуровне, в результате расслоение происходит на микроуровне, что приводит к образованию упорядоченных структур в виде сфер, цилиндров или ламелей. При этом размер сегмента в таких структурах варьируется от десятков до сотен нанометров. Благодаря этому блок-сополимеры применяются в качестве темплатов при синтезе наночастиц или создании мембран и нанопористых материалов. Блок-сополимеры являются поверхностно-активными веществами для смесей полимеров. В растворителях, селективно растворяющих один из фрагментов молекулы, блок-сополимеры образуют мицеллы, которые используются в качестве носителей функциональных соединений.

Синтез блок-сополимеров осуществляют путем взаимодействия отдельно синтезированных блоков или последовательным наращиванием блоков друг за другом. В последнем случае используют живую ионную полимеризацию, различные варианты радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи (ATRP, RAFT, NMP) или полимеризацию с раскрытием цикла (ROMP). Главными достоинствами этих методов является возможность контролировать состав сополимера, получать сополимеры, состоящие из большого числа блоков, а также получать сополимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Однако эти процессы требуют использования дорогостоящих исходных соединений. Поэтому актуальной задачей является поиск способов синтеза, которые уступают по уровню контроля над составом и структурой сополимера, но могут стать основой процесса, не требующего использования специально синтезируемых соединений.

Мы предлагаем использовать для получения блок-сополимеров макроинициаторы, полученные радикальной полимеризацией в присутствии кислорода. Известно, что в процессе радикальной полимеризации винил(иден)овых мономеров O_2 , растворенный в реакционной массе, способен встраиваться в растущую полимерную цепь с образованием пероксидных групп. При этом длина полимерной цепи и количество пероксидных групп в ней определяются концентрацией O_2 в жидкой фазе [1]. Такие полимеры можно использовать в качестве макроинициаторов при получении блок-сополимеров. Они будут инициировать полимеризацию второго сомономера и в то же время являться блоком сополимера. В данной работе была исследована радикальная полимеризация стирола при непрерывном барботировании кислородно-азотными смесями, содержащими от 1 до 10 об.% O_2 . В зависимости от содержания O_2 в газовой смеси были синтезированы полимеры с различным содержанием пероксидных групп. Полученные полимеры исследованы при помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии, ТГА/ДСК-анализа и эксклюзионной хроматографии. Проведена полимеризация н-бутилакрилата в присутствии окисленных полистиролов. Исследована кинетика процесса, а так же структура и состав образующихся полимерных продуктов. По данным динамического рассеяния света они образуют истинные растворы в толуоле и хлороформе. При растворении в ацетоне (7 мг/мл) – термодинамически хорошем растворителе для полибутилакрилатного блока – происходит образование мицелл с гидродинамическим радиусом 220 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-31997 мол_а).

1. *Kurochkin S.A., Silant'ev M.A., Perepelitsyna E.O., Grachev V.P. // Polymer. 2013. V. 54. P. 31 – 42.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИПОЛИМЕРНЫХ ЛАКОВ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ - ПОЛИВИНИЛНИТРАТ

Сиразиева Д.Р., Абрамовская Е.С., Енейкина Т.А., Павлов А.П.

*Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов,
Казань, Россия*

E-mail: ibneeva-dilara88@mail.ru

Стабильные физико-химические характеристики порохов обеспечиваются определенным комплексом технологических параметров процесса. Для технологии сферических порохов – это интенсивность перемешивания, температурные режимы диспергирования и экстракции растворителя из лаковых частиц, реологические свойства лаков (их способность к деформации). Диапазон допустимого варьирования параметров зафиксирован в регламентах технологического процесса. И, тем не менее, для лаковых композиций часто наблюдаются случаи, когда при соблюдении регламентных режимов формирования СФП получается различный от партии к партии дисперсный состав и форма гранул.

Отмеченные факты, вероятнее всего, могут быть связаны с непостоянством реологических характеристик порохового лака, особенно дисперсно-наполненного, структура которого может меняться с течением времени по мере формирования межфазного (пограничного) слоя.

В связи с этим, целью представленных исследований было изучение характера изменения вязкости наполненного (алюминием и октогеном) нитратцеллюлозного (НЦ) - лака с течением времени и его влияние на процесс диспергирования.

Определение значения эффективной вязкости разбавленных и концентрированных растворов НЦ-лаков проводилось на вискозиметре Гепплера с надавливающим шариком. Измерения проводили до достижения постоянных значений вязкости во времени в изотермических условиях при температурах 20 и 60 °С.

На примере модельных образцов показано влияние времени термостатирования на вязкость ненаполненного и наполненных НЦ-композиций. Полученные временные зависимости вязкости показывают динамичное возрастание данного показателя до определенной величины, которая определяется температурой, концентрацией и видом наполнителя. Для каждой системы характерен свой временной интервал для установления стационарного значения вязкости. Особенно значимые изменения вязкости лака наблюдаются в период первого часа термостатирования. Структурные изменения, происходящие в полимерных лаках, были подтверждены фотометрическим методом оценки мутности лаков.

Показано, что разбавление НЦ ~15 % мас. поливинилнитратом (ПВН) с $M_w = 125053$ у.е. снижает вязкость алюминизированной композиции ~ в 1,2 раза в первый час по сравнению с алюминизированной композицией без ПВН и, тем самым, облегчает процесс диспергирования. Установлено, что вязкость наполненного алюминием НЦ-ПВН лака в течение 30,5 ч повышается ~ в 2,2 раза, а без применения ПВН ~ в 4,5 раза в этом же интервале времени. Таким образом, бинарный НЦ-ПВН лак характеризуется меньшей степенью нарастания вязкости в исследуемом временном интервале, чем НЦ-лак без ПВН, что свидетельствует о целесообразности применения бинарного полимерного связующего.

Принимая во внимание результаты исследований, длительность лакообразования была увеличена до 60 минут. Это в комплексе обеспечило удовлетворительные условия диспергирования и получение крупнодисперсных гранул фракции 1,0÷2,0 мм с выходом 40÷45 %.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНА–ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИД

Стоцкая О.А., Коровина Н.А., Розенцвет В.А.

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, Россия

E-mail: nellitl@mail.ru

Полимеры изопрена, синтезированные методом катионной полимеризации, являются эффективными пластификаторами резиновых смесей, а также перспективными компонентами лакокрасочных и клеевых композиций. Процесс получения таких полимеров должен быть технологически удобен, обеспечивать высокую скорость полимеризации и выход полимера, а также получение полностью растворимого полиизопрена с необходимыми молекулярными характеристиками.

Целью работы являлось изучение закономерностей процесса катионной полимеризации изопрена в присутствии новой каталитической системы $TiCl_4$ –трет-бутилхлорид (ТБХ), а также выявление особенностей механизма формирования полимерных цепей полиизопрена с пониженной ненасыщенностью.

Независимо от температуры и соотношения компонентов в каталитической системе процесс катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ – t -BuCl имеет стационарный характер и характеризуется первым порядком по мономеру. Это позволяет достигать практически полной конверсии изопрена за технологически приемлемое время. При увеличении температуры процесса скорость полимеризации изопрена равномерно уменьшается. С ростом степени превращения мономера значения средних молекулярных масс и полидисперсности полиизопрена возрастают, что связано с формированием в составе полимера высокомолекулярной разветвленной фракции. При повышении температуры реакции и соотношения t -BuCl к $TiCl_4$ в системе значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера уменьшаются, что позволяет эффективно регулировать уровень молекулярных характеристик полиизопрена.

Анализ углеродных ЯМР спектров полиизопрена свидетельствует о том, что ненасыщенная часть полимерной цепи состоит из 93-95 мол% 1,4-*транс*-звеньев с различным типом присоединения звеньев мономера (голова-хвост, голова-голова и хвост-хвост), 1,5-3,5 мол% 1,2-звеньев и 3,0-3,5 мол% 3,4-звеньев. Микроструктура полиизопрена не изменяется с ростом конверсии мономера и температуры процесса полимеризации. Установлено, что макромолекулы полиизопрена, синтезированные на изучаемой каталитической системе, содержат начальные трет-бутильные звенья, образующиеся в результате реакции инициирования полимеризации трет-бутильным катионом, а также два типа концевых хлорсодержащих звеньев, формирующихся в результате передачи растущей цепи на трет-бутилхлорид. В зависимости от условий полимеризации рассчитанные значения функциональности макромолекул полиизопрена по начальным трет-бутильным звеньям находятся на уровне от 2,6 до 7,1, то есть всегда существенно выше единицы. Это свидетельствует о формировании разветвленных макромолекул за счет взаимодействия растущей полимерной цепи с начальной трет-бутильной группой с двойной связью другой полимерной цепи с начальной трет-бутильной группой с образованием разветвленной макромолекулы полиизопрена.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИАЦИИ НА СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННОГО ЭПОКСИ-АМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО И СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ЕГО ОСНОВЕ

Тарасов А.Е., Малков Г.В., Гарифуллин Н.О., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Постоянно увеличивающаяся доля композиционных материалов, используемых в авиакосмической и атомной отраслях, поддерживает интерес к изучению радиационного воздействия на их свойства. Хорошо известно, что полимерные матрицы композиционных материалов чувствительны к радиационному излучению, действие которого приводит к ухудшению их свойств, появлению хрупкого разрушения и окислению, что может вызывать серьезные технические проблемы при эксплуатации изделий из ПКМ. В связи с этим, основное внимание исследователей направлено на изучение влияния высоких доз облучения (выше 5,0 МГр) на свойства связующих и ПКМ на их основе. Однако, недостаточно внимания уделяется влиянию на свойства связующих, в частности эпоксидных, малых и средних доз радиации. Поскольку при радиационном облучении, помимо деструкции, протекают реакции шивки полимерных цепей, воздействие гамма облучения в малых дозах может привести к улучшению физико-механических свойств отвержденной эпоксидной смолы за счет эластификации и изменения структуры трехмерной сетки. Наряду с этим, облучение эпоксидного связующего невысокими дозами (до 5,0 МГр) может оказать влияние на степень взаимодействия эпоксидной смолы с углеродными наночастицами, при наполнении ими эпоксидного связующего.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных доз гамма-радиации (до 10 МГр) на свойства чистого отвержденного эпокси-аминного связующего и стеклопластика на его основе, а также связующего, модифицированного карбоксилсированными одностенными углеродными нанотрубками (кОСУНТ, ОАО «Углерод-ЧГ», 0,1% мас.). В качестве объекта исследования использовано связующее на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана технического (ТОНОКС) при соотношении $[NH]/[эроху] = 1$. Отверждение проводили по трехступенчатому режиму с постепенным повышением температуры до 180 °С. Для изготовления стеклопластиков применяли стеклоткань 7628.

Показано, что с увеличением дозы облучения до 10 МГр модули упругости немодифицированного и модифицированного добавкой кОСУНТ отвержденного эпокси-аминного связующего монотонно увеличиваются на 34,5 % и на 28,3 % соответственно. Прочность при этом монотонно снижается на 10 – 18 % как в случае ненаполненных, так и в случае модифицированных образцов. Зависимость разрывной деформации отвержденной композиции на основе ЭД-20/ДАДФМ от дозы радиационного облучения имеет экстремальный характер: в случае ненаполненных образцов разрывная деформация увеличивается с 5,9 % до 6,5 % при дозе облучения 4 МГр, а затем, при дальнейшем увеличении дозы облучения до 10 МГр снижается до 2,4 %. Введение в отвержденную композицию 0,1 мас.% кОСУНТ приводит к смещению максимального значения разрывной деформации в область меньших значений дозы облучения и наблюдается при 2 МГр.

Модуль упругости, прочность и работа разрушения при разрыве для стеклопластиков на основе связующего с соотношением $[NH]/[эроху]$ равном 0,75 экстремально зависят от дозы радиации. Максимум свойств (прирост до 15%) соответствует дозе облучения 0,5 – 0,7 МГр. Прочность стеклопластиков при изгибе и небольшой дозе облучения (0,2 – 0,4 МГр) также немного увеличивается. Для стеклопластиков на основе связующего с соотношением $[NH]/[эроху] = 1$ характерно увеличение прочности на 10% при дозе облучения 0,6 МГр и выше. Значения прочностных характеристик у всех облученных стеклопластиков при 1,5 МГр не меньше, чем у необлученных образцов. Радиохимическое взаимодействие между матрицей и наполнителем под действием гамма-облучения практически не протекает.

СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Фадеева Н.В., Курмаз С.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: natali-vi@inbox.ru

Бурное развитие инноваций в медицине и биотехнологиях предполагает синтез биосовместимых полимерных объектов разнообразной структуры, среди которых весьма востребованы пористые полимерные сетки. Их получают, в частности, методом радикальной сополимеризации функциональных и сшивающих мономеров в присутствии молекул-шаблонов (темплатов) и используют в биохимическом анализе в качестве синтетических аналогов антител.

В настоящей работе методом трехмерной радикальной сополимеризации в массе с помощью темплатного подхода синтезированы сетчатые сополимеры *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) с нанопористой структурой. В качестве макромолекулярного темплата с функцией порога использовали разветвленный сополимер *N*-винилпирролидона [1], состоящий из тех же мономерных звеньев, что и полимерная сетка. Состав и молекулярно-массовые характеристики разветвленного сополимера были определены соответственно с помощью ¹H ЯМР, ИК-спектроскопии и ГПХ. Методом ДРС показано, что амфифильные макромолекулы разветвленного сополимера образуют в полярных средах стабильные агрегаты.

Пористую структуру сетчатых сополимеров **1-3** регулировали, варьируя плотность сшивания химической сетки. Для этого использовали различное соотношение мономеров ВП и ДМТЭГ 20:80, 40:60 и 80:20 мас.%, сохраняя постоянным содержание темплатного агента в мономерных смесях (20 мас.%). Изучены структурно-кинетические аспекты их формирования при различных степенях превращения мономеров. Показано, что в процессе сополимеризации из-за различия в реакционной способности мономеров формируется внутренний темплатный агент – гомополимер ПВП, количество которого возрастает с уменьшением содержания сшивающего агента ДМТЭГ. Формирование полимерного композита сопровождается фазовым разделением, в результате которого макромолекулы темплата выделяются в отдельные области, равномерно распределенные по всему объему полимерного тела. Как следствие, обнаружены две температуры стеклования, соответствующие темплатному агенту и полимерной матрице. Установлено, что макромолекулы темплата инертны в радикальной сополимеризации и практически полностью экстрагируются с помощью «хорошего» растворителя – изопропилового спирта. Методом ИК-спектроскопии и ГПХ выполнен анализ состава и молекулярной массы гелей и золь – растворимых продуктов, выделенных из полимерных сеток.

Показано, что после удаления макромолекулярной добавки в полимерных сетках **1-3**, по данным СЭМ, имеются стабильные нанопоры канального типа. Параметры пористой структуры (удельная поверхность, объем и диаметр пор) определены методом низкотемпературной адсорбции азота. Установлена зависимость параметров пористой структуры от плотности сшивания химической сетки. Так, в полимерных сетках **1** и **2** значение удельной поверхности возросло от 10 до 26 м² г⁻¹, и многократно превышало ее значение для обычного сетчатого сополимера того же состава; основной тип пор составляли мезопоры с диаметром от 2 до 50 нм. Для сополимера **1** характерно узкое распределение пор по размерам. Снижение концентрации ДМТЭГ в сополимере **3** приводило к появлению большого количества макропор. Процессы сорбции паров воды в пористых сополимерах протекали с различной скоростью; предельное значение сорбции увеличивалось в ряду сополимеров **1-3**.

АНАЛИЗ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ МОНОМЕРНОЙ ПАРЫ БУТИЛАКРИЛАТ-ВИНИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПРОЦЕССА РАЗНЫМИ ИНИЦИАТОРАМИ

Часова Ю.О., Маткивская Ю.О.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия*

E-mail: www.yulia.1995@yandex.ru

Синтез новых сополимеров в условиях радикального инициирования является перспективным направлением в химии высокомолекулярных соединений. Проблема модификации свойств полимерных материалов путем разработки подходов к проведению синтеза сополимеров без добавок с использованием радикальных инициаторов различного типа остается актуальной и востребованной. Систематические исследования полимеризации в компенсационном режиме в условиях радикального инициирования показали, что сополимеризация алкил(мет)акрилатов в сочетании с винил-н.бутиловым и винил-изо-бутиловым эфирами при их кипении проходит с высокой скоростью до глубоких степеней превращения активного мономера в стационарном температурном режиме. Исследования проведены на примере процесса, инициированного динитрилом азоизомаасляной кислоты.

Целью работы является получение данных об относительных активностях бутилакрилата и винилбутилового эфира при сополимеризации, инициированной динитрилом азоизомаасляной кислоты и триалкилбораном.

В случае триалкилборана соинициатором для генерирования радикалов является либо кислород, либо пероксид, введенные в мономерную смесь. В данной работе сополимер получали в ампулах. В одной серии ампулы не дегазировали, и окисление триалкилборана с образованием радикалов происходило за счет кислорода воздуха, присутствующего в реакционной смеси в незначительных количествах. В другой серии ампул как сокомпонент к триалкилборану был введен элементоорганический пероксид. Процесс сополимеризации с триалкилбораном проводили при разных температурах. Значения относительных активностей рассчитывали по данным состава мономерных смесей и сополимеров на конверсии не более 10% методом Келена-Тьюдоша. Установлено, что значения относительных активностей мономеров практически совпадают. Это позволяет сделать вывод об отсутствии влияния инициатора на относительные активности бутилакрилата и винилбутилового эфира при их сополимеризации.

Иницирующие системы, включающие триалкилбораны, представляют значительный интерес, т.к. позволяют проводить процесс с высокой скоростью в широком диапазоне температур от минус 60 до 100⁰С. В данной работе их иницирующее действие было изучено как при сополимеризации из мономерной смеси, так и при компенсационной сополимеризации. Полученные сополимеры охарактеризованы по составу компонентов. Для этой цели использовали метод ИК спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров синтезированных сополимеров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S в кюветах КВг с длиной оптического пути 0.26 мм в растворе хлороформа. Состав сополимера определяли с применением градуировочного графика по площади характеристического пика. В качестве аналитической полосы были выбраны: полоса при 1727 см⁻¹ для карбонильной группы (доля акрилата); полоса при 1100см⁻¹ для С-О-С группы простого эфира (доля ВАЭ).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (проект RFMEFI59414X0005).

СИНТЕЗ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

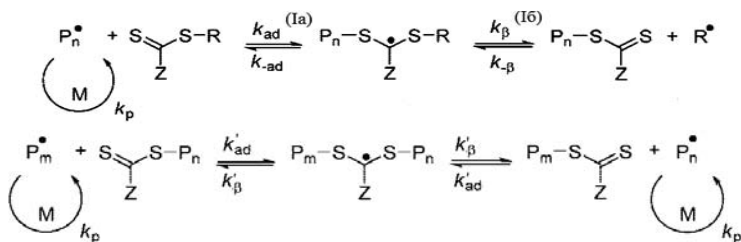
Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Хохлов А.Р.

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

E-mail: kirillswim@rambler.ru

Способность блок-сополимеров к микрофазовому расслоению с образованием различных упорядоченных структур с периодом в нанодиапазоне, представляет интерес для создания инновационных наноматериалов и устройств для использования в качестве наномембран, нанореакторов и др. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние таких параметров, как молекулярный вес, состав и архитектура блок-сополимеров на их микрофазовое расслоение в растворах и расплавах. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

Цель данной работы состоит в исследовании влияния полидисперсности диблок-сополимеров метилметакрилата и стирола (ПММА-блок-ПСТ-сополимеров) на морфологию пленок на их основе. Синтез сополимеров осуществлялся двухстадийной псевдоживой радикальной сополимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация.



С использованием различных агентов передачи цепи, были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры разного состава как с узким, так и с широким молекулярно-массовым распределением ПММА-блоков. Морфологию пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Было установлено, что пленки блок-сополимеров эквивалентного состава с узким молекулярно-массовым распределением ПММА-блока формируют ламеллярную морфологию с периодом 40 нм.



ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ПАРАМЕТРОВ НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ С ВИНИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Элоян А.Л., Маткивская Ю.О.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: Artyr165@yandex.ru

Ранее [1,2] получены данные о синтезе композиционно однородных сополимеров алкил(мет)акрилатов (АМА) с винилалкиловыми эфирами (ВАЭ) методом компенсационной сополимеризации. Исследования молекулярно-массовых характеристик сополимеров ВАЭ с бутилакрилатом (БА) показали, что в указанных условиях образуются сополимеры, с ММ ~15 000-100 000 невысокой полидисперсности, имеющие унимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). При этом было установлено, что отличительной особенностью кривых ММР для всех исследованных образцов является наличие заметного низкомолекулярного плеча.

Для установления причин образования заметной низкомолекулярной фракции при компенсационной сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в кипящем мономере проведены сравнительные исследования процесса в кипящем мономере при иницировании динитрилом азоизомасляной кислоты, а также в присутствии триалкилборана. В случае триалкилборана соинициатором для генерирования радикалов является кислород воздуха, присутствующий в реакционной смеси в незначительных количествах. Кислород при введении триалкилборана очень быстро расходуется в реакционной смеси, при этом образуются радикальные частицы различной природы, в том числе алкильные, алкоксильные и пероксильные, иницирующие полимеризацию [3].

При анализе молекулярно-массовых характеристик установлено, что сополимер бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, синтезированный при иницировании триэтилбораном, имеет большую молекулярную массу и кривую молекулярно-массового распределения практически без низкомолекулярного плеча в отличие от аналога, полученного в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. На наш взгляд, в последнем случае следы кислорода участвуют в радикальных превращениях в течение всего процесса полимеризации: кислород взаимодействует с растущим углерод-центрированным радикалом с образованием перокси-радикала, участвующего в дальнейшем в процессе образования олигомерных и полимерных продуктов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

1. *Semenycheva L.L., Vins V.V., Bogatova E.I., Malysheva E.V., Khoroshen'kov G.V., Zavyalova E.A., Shavyrin A.S., Moikin A.A. // Rus. J. Appl. Chem., 2009, vol. 82, pp. 1644–1647.*
2. *Geraskina E.V., Matkivskaya Yu.O., Chukhmanov E.P., Moikin A.A., Semenycheva L.L. // Rus. J. Appl. Chem., 2014, vol. 87, no 11, pp. 1649–1653.*
3. *Zaremski M.Yu., Garina E.S., Gurskii M.E., Bubnov Yu.N. // Polymer Science. Series B. – 2013. – V. 55, № 5–6. – P. 304–326.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИ(УРЕТАН-СО-ТРИАЗОЛОВ)

Якуньков А.Г.^{1,2}, Карпов С.В.¹, Малков Г.В.¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: artemcan@gmail.com

Одной из наиболее многообещающих областей полимерной науки является синтез новых функциональных полимерных материалов, в частности получение нерегулярных разветвленных полимеров – макромолекулярных нанообъектов.

В работе [1] предложен метод синтеза новых разветвленных поли(уретан-со-триазолов) на основе диазидопропанола (ДАПОЛ), пропаргилового спирта (ПрС) и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). На первой стадии предлагается проводить реакцию между ДАПОЛ и ГМДИ в избытке последнего. На второй стадии после удаления избытка ГМДИ в реакционную массу вводится эквивалентное количество ПрС. В связи с тем, что ГМДИ характеризуется одинаковой реакционной способностью NCO-групп получение поли(уретан-со-триазолов) без выделения мономера или очистки промежуточного диазидоуретанизоцианата от непрореагировавшего диизоцианата практически невозможно.

В настоящей работе для синтеза мономера типа АВ₂ нами предлагается использовать диизоцианат с разной реакционной способностью NCO-групп – изофорондиизоцианат (ИФДИ). Исследования кинетики уретанообразования ИФДИ с ДАПОЛ показали, что реакционная способность циклоалифатической NCO-группы в 40 выше, чем алифатической. Последнее обстоятельство обеспечивает возможность получения мономера типа АВ₂ *in situ*.

Синтез прекурсоров проводили при соотношении [NCO]/[OH] от 1.5 до 2.3. По реакции прекурсоров с ПрС были получены азидо-ацетиленовые мономеры. В результате полиприсоединения этих мономеров по реакции азидо-алкинового циклоприсоединения были получены высокоразветвленные поли(уретан-со-триазолы).

Полученные полимеры исследованы методами ТГА, ДСК, ¹H-ЯМР, ИКС.

Высокоразветвленные поли(уретан-со-триазолы) характеризуются повышенным содержанием концевых азидогрупп, что обеспечивает возможность их модифицирования с использованием различных терминальных ацетиленов. В рамках данной работы была исследована кинетика модифицирования исследуемых полимеров пропиоловой кислотой (ПрК), ПрС, пропаргиламином (ПрА) и фенилацетиленом (ФАц) по реакции азидо-алкинового циклоприсоединения, катализируемого Cu(I) (CuAAC). Катализатор – CuSO₄, восстанавливаемый *in situ* аскорбиновой кислотой в концентрациях 5 и 10% мольных относительно алкина соответственно, [N₃] = [≡] = 0.5 г-экв/л.

Установлено, что модифицирование поли(уретан-со-триазолов) ФАц в данных условиях практически не протекает (конверсия азидогрупп полимера ~5% за 7 суток). Несколько быстрее идет реакция с ПрС (конверсия азидогрупп полимера за 3 суток ~10%), тогда как в случае ПрА спустя 4 часа наблюдалось полное отсутствие азидогрупп в полимере. Реакция исследуемых полимеров с ПрК протекает за сутки на ~30%. Необходимо отметить, что модифицирование высокоразветвленных полимеров, полученных на основе ГМДИ, в аналогичных условиях завершается не более чем через сутки. Все это свидетельствует о низкой эффективности реакции CuAAC при модифицировании полимеров, синтезированных на основе ИФДИ.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №1, Подпрограмма II «Наноматериалы».

1. Карпов С.В., Перепелицина Е.О., Малков Г.В. Высокомолек. соед. Б. 2014. Т. 56. № 3. С. 268-276.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ямилова О.Р.^{1,2}, Инасаридзе Л.Н.², Аккуратов А.В.², Кузнецов И.Е.², Трошин П.А.^{2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: olyayamilova@mail.ru

Для создания органических солнечных батарей широко используют фотоактивные композиты на основе электронодонорных сопряженных полимеров и электрооакцепторных производных фуллеренов. Все компоненты фотоактивного слоя подвергаются фотохимической и/или термической деградации в условиях работы солнечной батареи. Природа и механизмы этих деградационных процессов на сегодняшний день малоизучены.

Основными методами исследования процессов деградации, протекающих в сопряженных полимерах, являются оптическая UV-VIS и инфракрасная спектроскопия. Недостатком этих методов является их чрезвычайно малая чувствительность. В данной работе был предложен и апробирован альтернативный подход, основанный на использовании метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ), который позволяет наблюдать за изменением молекулярного веса сопряженного полимера в процессе деградации. Было проведено систематическое ГПХ исследование трех групп полупроводниковых полимерных материалов (рисунок 1) с целью изучения их фотостабильности в отсутствие кислорода и влаги воздуха.

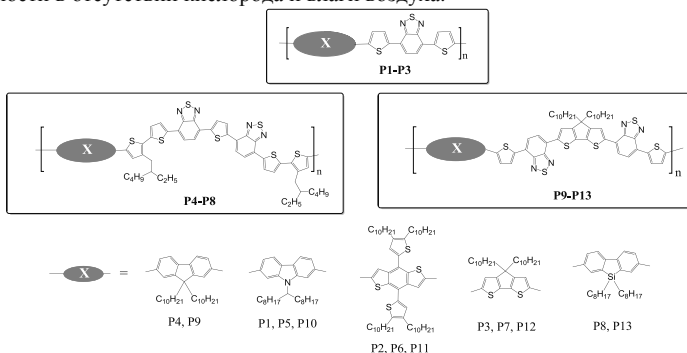


Рис. 1. Молекулярные формулы исследованных сопряженных полимеров

Эксперименты проводились в специальной установке для ускоренных испытаний, в которой в качестве источника света использовались бактерицидные УФ-лампы. Формирование тонких пленок сопряженных полимеров и изучение их фотохимической деградации проводилось в инертной атмосфере внутри перчаточного бокса.

Установлено, что в процессе фотодегradации исследованных сопряженных полимеров происходит сшивка полимерных цепей с образованием нерастворимых высокомолекулярных продуктов. В отдельных случаях наблюдалась фрагментация полимерных цепей и накопление низкомолекулярных соединений. На основе полученных данных слоpоставлена фотостабильность полимеров P1-P13.

Таким образом, мы впервые показали эффективность использования метода гель-проникающей хроматографии для исследования фотодегradации сопряженных полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-33-20566 мол_а_вед.

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАППАКОНИТИНА

Агеева А.А.

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: al.ageeva@gmail.com

Один из фундаментальных химических процессов, одноэлектронный перенос, изучается с неослабевающим интересом на протяжении многих лет в связи с участием переноса электрона во многих процессах, ключевых для химии и биохимии. В последние годы пик интереса к изучению этого процесса сместился на так называемые связанные системы-молекулы, которые содержат донорные и акцепторные группы. Одним из примеров такой связанной системы является лаппаконитин – природный дитерпеновый алколоид, обладающий антиаритмической и гипотензивной активностью.

Ранее было установлено, что лаппаконитин подвергается быстрому разложению под действием светового излучения с образованием короткоживущих свободных радикалов. Поскольку активные парамагнитные частицы считаются основными источниками фототоксичности лекарственных средств, можно предположить, что увеличение фотостабильности производных лаппаконитина приведет к уменьшению побочных эффектов. В частности, в нашей работе объектами исследования стали замещённые по 4-положению в антралиновом кольце производные лаппаконитина. В работе [1] была предложена гипотеза, согласно которой фотостабильность соединения находится в прямой зависимости от доли триплетного состояния и может широко варьироваться для разных заместителей. В исследуемых соединениях в результате УФ облучения образуется синглетное возбужденное состояние, которое может потерять фотон (флуоресценция), погибнуть безизлучательно, или перейти в триплет. Только последнее состояние приводит к химической реакции, которая начинается с внутримолекулярного переноса электрона с азота дитерпенового фрагмента на антралиновый остаток.

Настоящая работа посвящена изучению факторов, воздействующих на фотостабильность производных лаппаконитина, которые обладают потенциальной биологической активностью при помощи методов ЯМР, химической поляризации ядер (ХПЯ) и фотохимии (флуоресценция, импульсный фотолиз).

Из анализа данных по тушению флуоресценции (квантовые выходы и времена жизни флуоресценции), лазерного импульсного фотолиза (триплет-триплетное поглощение и квантовые выходы) и эффектов ХПЯ замещенных лаппаконитинов, была установлена корреляция между структурой соединения и соотношением путей деградации возбуждения через синглетное и триплетное состояния. В результате все изученные производные продемонстрировали меньшую степень фотодеградации по сравнению с исходным лаппаконитином. Можно предположить, что введение заместителей в ароматическое кольцо, которое ведет к увеличению безизлучательной дезактивации синглетного возбужденного состояния, уменьшает также и выход триплетного состояния. Данное предположение было подтверждено при помощи методов фотохимии. Таким образом, введение заместителей в молекулу лаппаконитина может быть одним из способов увеличения его фотостабильности.

1. *Schlotgauer A.A., Klimentiev V.I., Kornievskaya V.S., Polyakov N.E., Stepanov A.A., Vasilevsky S.F., Leshina T.V. // Applied Magnetic Resonance. 2015. 46. P. 559-573.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОН-ИНДУЦИРОВАННОГО СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ФИБРИНСТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ФАКТОРА

Васильева А.Д.¹, Бычкова А.В.¹, Чукунова А.П.¹, Данилова Т.А.¹, Щеголихин А.Н.¹,
Леонова В.Б.¹, Костанова Е.А.¹, Бирюкова М.И.¹, Кононихин А.С.^{1,2},
Бугрова А.Е.¹, Николаев Е.Н.^{1,2}, Розенфельд М.А.¹

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

²*Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе РАН,
Москва, Россия*

E-mail: ms.kadaver@mail.ru

Плазменный фибринстабилизирующий фактор (рFXIII) является одним из ключевых белков системы свертывания крови. В присутствии активной формы фибринстабилизирующего фактора (FXIIIa) фибриновые полимеры подвергаются ковалентному сшиванию посредством образования ϵ/γ -глутамил-лизиновых изопептидных связей, что способствует стабилизации фибринового сгустка, сопровождающейся увеличением его механической прочности и устойчивости к плазминовой деградации [1, 2]. Подобно многим другим белкам, циркулирующим в плазме крови, рFXIII может подвергаться окислительной модификации под действием активных форм кислорода (АФК), что вызывает нарушение его структуры и функциональных свойств [3].

Целью данной работы было выявление структурных и функциональных изменений в плазменном фибринстабилизирующем факторе под действием свободнорадикального окисления.

В работе был использован фибринстабилизирующий фактор, выделенный из человеческой плазмы методом дробного осаждения сульфатом аммония с последующей ионообменной хроматографией и окисленный молекулярным озоном на разных стадиях активации. Для анализа модификации были использованы следующие методы: динамическое светорассеяние, ИК-спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, ПААГ-электрофорез и масс-спектрометрия.

Окисление фибринстабилизирующего фактора в значительной степени влияет на его ферментативную активность. Наибольшее снижение ферментативной активности наблюдается при окислении FXIII в активной форме и на последних стадиях активации.

Совокупностью методов доказана зависимость степени структурных изменений рFXIII от стадии активации белка, на которой было проведено его озон-индуцированное окисление. Выявлены модификации некоторых важнейших групп аминокислот. Наименьшие изменения наблюдались при окислении профермента, наибольшие – при окислении FXIIIa и профермента, обработанного ионами кальция.

Увеличение чувствительности белка к действию АФК при пространственном отстранении регуляторной субъединицы от каталитической в процессе активации может служить поводом для предположения, что регуляторная субъединица также выполняет функцию перехватчика свободных радикалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-04-08188-а. Масс-спектрометрические данные получены при поддержке гранта Российского Научного фонда, № 14-24-00114.

1. Pizano J.J., Finlayson J.S., Peyton M.P. // *Science*. 1968. V. 160. P. 892–893.
2. Komaromi I., Bagoly Z., Muszbek Z. // *J. Thromb. Haemost.* 2011. V. 9. P. 9–20.
3. Rosenfeld M.A., Bychkova A.V., Shchegolikhin A.N., Leonova V.B., Biryukova M.I., Kostanova E.A. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2013. 1834. P. 2470–2479.

ОЦЕНКА ГЕНЕРАЦИИ АФК В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БЕЛКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ ФЕНТОНА И ОЗОНА

Горобец М.Г., Бычкова А. В., Сульимова Н.Б., Константинова М.Л., Леонова В.Б., Розенфельд М.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

E-mail: maria.g.gorobets@gmail.com, markrosenfeld@rambler.ru

Белки, циркулирующие в плазме крови, являются мишенями для активных форм кислорода (АФК) и могут выступать в качестве биологических маркеров патологического окислительного стресса.

Цель работы: изучение процессов генерации АФК в растворах бычьего сывороточного альбумина (БСА) и фибриногена (ФГ) под действием системы Фентона (сФ) - смесь пероксида водорода и соли железа (II) – и озона. Известно, что фибриноген в 20 раз более чувствителен к окислительной модификации, чем другие основные белки плазмы – альбумин, иммуноглобулины, трансферрин [1]. Относительно альбумина известна его способность перехватывать около 80% АФК плазмы крови, что позволяет рассматривать альбумин как белковый антиоксидант [2]. Генерация свободных радикалов оценивалась при помощи селективных ловушек - о-фенилендиамина (о-ФДА), продукт окислительной модификации которого имеет максимум поглощения на 420-455 нм, а также с использованием терефталевой кислоты (ТФК) и соли (ТФС), взаимодействующих с гидроксильными радикалами и феррильными ионами с образованием флуоресцирующих продуктов – гидрокситерефталатов.

Проведена оценка влияния продолжительности инкубации образцов (ТФК, ТФС, БСА, ФГ, системы «белок + ТФС/ТФК») с источниками генерации АФК на спектры флуоресценции белков и продукта окисления ТФК/ТФС. Показан эффект длительного (в течение 24 часов) тушения флуоресценции триптофана белков при добавлении системы сФ, установлено, что его причиной является связывание белками ионов железа. При окислении озоном падение флуоресценции триптофана белка – следствие окисления молекулярным озоном [3]. При окислении озоном количество образующегося OH^* , оцениваемого по спектрам флуоресценции окисленных продуктов ТФК/ТФС, выше, чем при окислении сФ при равной модификации триптофана белков. Изменение pH (с 7,3 до 6,7) не оказывает воздействия на модификацию триптофана ФГ под действием сФ; при окислении озоном – приводит к большей окислительной модификации, обусловленной различным количеством генерируемых АФК.

Показано влияние растворителя (воды, фосфатного и трис-НСl буфера), его pH и буферной способности, а также продолжительности инкубации железа с белками, растворителем и о-ФДА на кинетику генерации свободных радикалов под действием сФ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-34-60244 мол_а_дк).

1. Shacter E., Williams J.A., Lim M., Levine R.L. Differential susceptibility of plasma proteins to oxidative modification: examination by western blot immunoassay // *Free Radical Biology and Medicine*. 1994. V. 17. № 5. P. 429–437.
2. Roche M., Rondeau P., Singh N.R., Tarnus E., Bourdon E. The antioxidant properties of serum albumin // *FEBS Letters*. 2008. V. 582. P. 1783–1787.
3. Розенфельд М.А., Разумовский С.Д., Щеголихин А.Н., Константинова М.Л., Сульимова Н.Б., Козаченко А.И., Наглер Л.Г., Бычкова А.В., Леонова В.Б. Природа активных промежуточных частиц в процессах индуцированного озоном окисления фибриногена // *Доклады Академии Наук*. 2015. Т. 461. № 6. С. 729–732.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОНОВЫХ И АМИНОКИСЛОТ

Закутина Е.А.¹, Занина А.А.¹, Федоров Б.С.², Еремеев А.Б.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: lizulkaa@rambler.ru

В лаборатории биологически активных веществ ИПХФ РАН на протяжении 10 лет занимаются синтезом противоопухолевых средств на основе метаболически активных соединений. В частности, были изучены гидроксимины дикарбонновых кислот: щавелевой, винной, малеиновой и аспарагиновой. Данные соединения в комбинированной терапии перевиваемых опухолей обеспечивают стопроцентное выживание животных с лейкозом Р-388.

В продолжение этих работ проводят исследования свойств соединений на основе щавелевой кислоты и аминокислот. Такие производные могут представлять интерес с точки зрения их применения в комбинированной химиотерапии в сочетании с известными цитостатиками.

В данной исследовательской работе была разработана методика получения оксалил-производных аланина и фенилаланина. Синтез включает в себя три стадии.

Строение целевых продуктов доказано методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Разработанная методика позволяет осуществить наработку данного вещества в количествах, необходимых для проведения эксперимента по определению противоопухолевой и антиметастатической активности на мышах линии BDF1. Вещества были переданы на испытания в лабораторию экспериментальной химиотерапии опухолей ИПХФ РАН.

Таким образом, нами были синтезированы потенциальные противоопухолевые препараты на основе щавелевой кислоты и аминокислот.

Фёдоров Б.С., Фадеев М.А., Еремеев А.Б. Гибридные соединения на основе дикарбонновых кислот в комбинированной химиотерапии злокачественных новообразований. Известия академии наук. Серия химическая.

Федоров Б.С., Фадеев М.А., Еремеев А.Б., Коновалова Н.П., Богданов Г.Н., Татьяненко Л.В., Сашенкова Т.Е., Мищенко Д.В. Гидроксамовые кислоты: получение, адьювантное действие в комбинированной противоопухолевой терапии".

МЕСТО ФОСФОЕНОЛПИРВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ В БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И ЕЁ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТИОСУЛЬФАТНИТРОЗИЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА - ДОНОРОМ NO

Занина А.А.¹, Саратовских Е.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: anuta.zanina@yandex.ru, earar@icp.ac.ru

Протекание биологических процессов требует затрат огромного количества энергии. Биоэнергетическими молекулами являются аденозинтрифосфорная (АТФ), аденозиндифосфорная (АДФ), аденозинмонофосфорная (АМФ) и фосфоенолпировиноградная (ФЕП) кислоты. Существуют три основных способа выработки энергии – цикл Кребса, цикл Энтнера-Дудорова и гликолиз. В процессе гликолиза образуются 2 молекулы АТФ, в отличие от цикла Кребса, результатом которого является производство 12 молекул АТФ.

Последняя стадия гликолиза, заключающаяся в переносе фосфорного остатка от ФЕП к АДФ с образованием АТФ и пировиноградной кислоты, катализируется ферментом пируваткиназой (ПК). ПК сопрягает энергетический метаболизм и синтетические процессы, тем самым регулирует клеточную пролиферацию, споруляцию и гибель клеток. Известно, что раковые клетки обладают ускоренным темпом гликолиза по сравнению со здоровыми. Для нахождения путей торможения онкогенеза в ряде лабораторий, например, Кантли Л.К. в США, проводят поиски путей регулирования процесса гликолитической выработки энергии. В частности, установлено, что ФЕП является мощным ингибитором гликолитических ферментов: гексокиназы, фосфоглюкоизомеразы, фосфофруктокиназы и альдолазы.

Проведённые в ИПХФ РАН исследования показали, что биядерные серонитрозильные комплексы железа – доноры монооксида азота (NO), являются потенциальными лекарственными препаратами при терапии сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. Кроме того известно, что NO инактивирует грицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназу (6-я стадия гликолиза), блокируя этим гликолитический синтез АТФ и митохондриальное дыхание.

Целью выполненного нами исследования является изучение реакционной способности тионитрозильного комплекса железа - донора NO (ТНКЖ), в отношении ФЕП. В работе были использованы методы – УФ, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии (МС).

Показано, что в водном растворе ФЕП-ТНКЖ протекают процессы: 1) диссоциация ТНКЖ на 2 молекулы ДНИК_{тио}; 2) взаимодействие ДНИК_{тио} и молекулы ФЕП с образованием [ФЕП-ДНИК_{тио}], после чего происходит поочередное отщепление групп NO и [SO₃]⁻ с образованием продукта [S-Fe-ФЕП]; 3) взаимодействие иона [O₃S-S-Fe]⁻ и ФЕП. В результате образуется промежуточный продукт реакции [O₃S-S-Fe-ФЕП], стабилизирующийся в виде [S-Fe-ФЕП]. С помощью МС была получена зависимость интенсивности пика, соответствующего молекулярному иону с массовым числом 168 m/z, от концентрации ФЕП, что позволило нам в дальнейшем провести кинетические исследования.

Таким образом, проведённое исследование показало, что в водных растворах между ТНКЖ и ФЕП образуется устойчивое химическое соединение комплексного характера. Следовательно, возможной причиной терапевтического эффекта, проявляемого комплексом ТНКЖ, может быть влияние на энергетический метаболизм, в частности онко-поражённой клетки.

Северин Е.С., Алейникова Т.Л., Осипов Е.В. Биохимия. М.: Медицина, 2000.

Мецлер Д. Биохимия. М.: Мир, 1980.

Marín-Hernández A., et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2011. V. 1807. P. 755.

Saratovskikh E.A., Psikha B.L., Sanina N.A. Europ. Sci. Tech., Wiesbaden, 2012. P. 121.

Cantley L.C. et al. // Nature. 2008. V. 452. N. 7184. P. 181-186.

Санина Н.А. Серебрякова Л.И., Писаренко О.И., Руднева Т.Н., Алдошин С.М. Патент РФ № 2437667 от 27.12.2011.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ МИШЕНИ БОЛЕЗНИ АЛЬЦГЕЙМЕРА

Смолина А.В.¹, Полетаева Д.А.¹, Котельникова Р.А.¹, Григорьев В.В., Воронов И.И.,
Трошин П.А.¹, Романова В.С.

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

²*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

³*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: asmol@icp.ac.ru

Работа посвящена исследованию физико-химических механизмов действия полизамещенных водорастворимых производных фуллера C₆₀ (ВРПФ), а также новой гибридной фуллереновой структуры, сконструированной на основе аминокислотного производного фуллера и аналога нейротропного препарата димебона, на терапевтические мишени болезни Альцгеймера (БА).

Методом флуоресцентных зондов показано, что ВРПФ проникают в фосфолипидные мембраны липосом и локализуются как в области полярных головок, так и в области жирнокислотных остатков фосфолипидов. С помощью сравнения констант равновесия комплексов [зонд-ВРПФ] установлен характер распределения производных фуллеренов в модельных мембранах фосфатидилхолиновых липосом.

Показано, что ВРПФ I и II ингибируют ферментативную активность важнейшей терапевтической мишени БА моноаминоксидазы В (МАО-В), что, согласно новым исследованиям, должно приводить к снижению выработки астроцитами избыточного количества тормозного нейромедиатора γ -аминомасляной кислоты (ГАМК), усилению синаптической передачи и, следовательно, улучшению памяти. Определены механизм и константы ингибирования каталитической активности МАО-В.

Выявлено, что ВРПФ обладают выраженной антиоксидантной активностью, одним из механизмов которой является способность перехватывать свободные радикалы. Этот эффект является важным ввиду того, что образование свободных радикалов является одним из основных факторов развития нейродегенерации.

Обнаружено, что ВРПФ I и II являются позитивными модуляторами ионотропных глутаматных AMPA рецепторов ЦНС млекопитающих, которые способны усиливать синаптическую передачу, улучшая когнитивные функции, а также запускать механизм экспрессии генов, отвечающих за синтез нейротропинов (факторов роста, регулирующих выживание и функционирование нейронов). ВРПФ не проявляют нейротоксичных свойств, так как не активируют ионотропные глутаматные NMDA рецепторы ЦНС млекопитающих. ВРПФ I и II улучшают память мышей, повышают исследовательскую активность и не оказывают побочных психостимулирующих эффектов, что свидетельствует о перспективности создания на их основе лекарственных препаратов для лечения болезни Альцгеймера.

Предложен алгоритм оптимизации фармакологических свойств терапевтически перспективных веществ за счет создания гибридных структур на основе этих веществ и водорастворимых производных фуллера C₆₀.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-34-01067 мол_а), а также Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Биомолекулярная и медицинская химия».

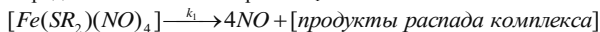
ЭРИТРОЦИТЫ КАК МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА

Соколова Е.М., Руднева Т.Н., Нешев Н.И., Психа Б.Л., Санина Н.А.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: sem89@icp.ac.ru

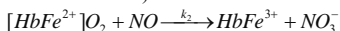
Как известно, характерным местом реализации фармакологического эффекта доноров оксида азота в отношении сердечно-сосудистой системы являются кровеносные сосуды, заполненные кровью, клеточная фракция которой на 90 % состоит из эритроцитов. В связи с этим было предложено использовать суспензию эритроцитов в качестве модельной клеточной среды для исследования соединений с NO-донорной активностью. В качестве экзогенных доноров использовали биядерные тетранитрозильные комплексы железа с тиолсодержащими лигандами (Б-ТНКЖ), синтезированные в ИПХФ РАН.

Простейшая химическая модель процессов, протекающих при разложении Б-ТНКЖ в суспензии эритроцитов, может быть представлена в виде двух последовательных реакций:

1. Самопроизвольный распад Б-ТНКЖ с донированием оксида азота протекает по уравнению первого порядка с константой скорости $k_1 \sim 10^{-3} \text{ c}^{-1}$:



2. Оксид азота, поступающий внутрь эритроцита путем диффузии, быстро окисляется в реакции с оксигемоглобином ($k_2 = 3.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$):



Кинетика образования метгемоглобина в присутствии Б-ТНКЖ хорошо описывается уравнением первого порядка. Показано, что эффективная константа скорости этого процесса может количественно характеризовать NO-донирующую способность Б-ТНКЖ.

Постоянно протекающая в эритроцитах реакция автоокисления оксигемоглобина с образованием супероксидного анион радикала создает условия для трансформации части оксида азота в пероксинитрит в ходе сверхбыстрой ($k \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) реакции с супероксидом. С образованием пероксинитрита связана обнаруженная нами гемолитическая активность Б-ТНКЖ, проявляющаяся в разбавленных суспензиях эритроцитов. Условия и механизм возникновения гемолитического эффекта Б-ТНКЖ были подробно изучены экспериментально и подтверждены методом кинетического моделирования.

Использование эритроцитарной модели выявило характерную особенность, отличающую Б-ТНКЖ от других классов экзогенных доноров оксида азота. NO-донирующая способность Б-ТНКЖ в присутствии эритроцитов не является постоянной величиной, а закономерно изменяется в зависимости от концентрации клеток и начальной концентрации комплекса. Наблюдаемый эффект получил объяснение на основе предположения о возможности связывания Б-ТНКЖ с поверхностью клеток с образованием в системе дополнительного равновесного пула мембраносвязанного комплекса, характеризующегося пониженной скоростью гидролитической диссоциации из-за ограничения контакта с водной средой. Как показал анализ, основанный на базовых положениях теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, NO-донирующая способность донора в этом случае зависит от соотношения равновесных концентраций свободного и мембраносвязанного комплекса.

Из полученных результатов следует важный в практическом отношении вывод: NO-донирующая способность Б-ТНКЖ зависит не только от структурно-химических характеристик комплекса, но и от физико-химических взаимодействий комплекса с компонентами биологической среды. При этом NO-донирующая способность Б-ТНКЖ зависит как от присутствия в среде центров связывания комплекса, так и от величины сродства Б-ТНКЖ к указанным центрам, на которое влияет уровень липофильности S-лигандов. Учет влияния фактора липофильности лиганда позволит прогнозировать степень влияния среды на фармакологическую активность Б-ТНКЖ и на этой основе оптимизировать базовую структуру Б-ТНКЖ с учетом конкретного объекта фармакологического воздействия.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ МИШЕНИ САХАРНОГО ДИАБЕТА 2 ТИПА И БОЛЕЗНИ АЛЬЦГЕЙМЕРА

Солдатова Ю.В., Котельникова Р.А., Смолина А.В., Жиленков А.В., Трошин П.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: soldatovayv@gmail.com

Сахарный диабет 2 типа (СД2) - комплексное полигенное заболевание, сопровождающееся многочисленными метаболическими нарушениями. В последние годы было обнаружено, что диабет 2 типа может действовать как катализатор начала болезни Альцгеймера (БА).

Данная работа посвящена исследованию влияния водорастворимых производных фуллеренов (ВРПФ) на терапевтические мишени сахарного диабета 2 типа: сорбитолдегидрогеназу сыворотки крови (СДГ), моноаминоксидазу А (МАО-А), а также мишени БА: моноаминоксидазу В (МАО-В) – по последним данным основную мишень БА и процесс перекисного окисления липидов (ПОЛ), поскольку повышение свободных радикалов в организме играет стимулирующую роль в развитии обоих заболеваний. В работе исследовано семь ВРПФ: ВРПФ-1, ВРПФ-2, ВРПФ-3, ВРПФ-4, ВРПФ-5, ВРПФ-6, ВРПФ-7 в концентрациях 10^{-4} М и 10^{-5} М.

Влияние ВРПФ на интенсивность ПОЛ изучали по изменению содержания малонового диальдегида (МДА) – продукта окисления полиненасыщенных жирных кислот в гомогенате головного мозга мышей. Определение активности СДГ в присутствии ВРПФ проводили по методу Севела-Товарека. Оценку изменения каталитической активности МАО-А и В проводили в гомогенате головного мозга мышей путем спектрофотометрического определения количества аммиака, выделяющегося в результате ферментативной реакции дезаминирования серотонина.

Обнаружено, что все исследуемые соединения, кроме ВРПФ-2 и ВРПФ-6, обладают антиоксидантной активностью. При этом наиболее эффективно ингибируют перекисное окисление липидов ВРПФ-1 и ВРПФ-7 в концентрации 10^{-5} М - на 60 % и 75%, соответственно. Водорастворимые производные: ВРПФ-1, ВРПФ-2, ВРПФ-3, ВРПФ-4 и ВРПФ-5 проявили выраженное ингибирующее действие на функционирование МАО-А. Все соединения, за исключением ВРПФ-6, ингибируют каталитическую активность МАО-В, однако, наиболее эффективным ингибитором является ВРПФ-4. Установлено, что соединения ВРПФ-1, ВРПФ-5 и ВРПФ-7 ингибируют каталитическую активность сорбитолдегидрогеназы на 15, 29 и 13 % соответственно.

Данные результаты позволяют предположить, что соединения ВРПФ-1, ВРПФ-5 и ВРПФ-7 оказывают как противодиабетическое, так и когнитивно-стимулирующее воздействие на животных, что даёт возможность рассматривать данные соединения как потенциальные лекарственные препараты для комплексной терапии обоих заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-34-01067 мол_а), а также Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Биомолекулярная и медицинская химия».

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В КОНЬЮГАТАХ НУКЛЕОТИД-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР, АМИНОКИСЛОТА-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР

Фишман Н.Н., Кирютин А.С., Морозова О.Б., Юрковская А.В.

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: n_s@tomo.nsc.ru

Для изучения процессов неферментативной репарации ДНК ("химический" путь репарации) были сконструированы и синтезированы конъюгаты, состоящие из фотосенсибилизатора и гуанозинмонофосфата или аминокислоты (тирозина или триптофана), соединенные гибким линкером (Рис. 1). Полученные конъюгаты являются относительно простыми системами, в которых фотосенсибилизатор является акцептором электрона или атома водорода, а гуанозин (или триптофан, или тирозин) - донором электрона или атома водорода. Под действием УФ-излучения на полученные конъюгаты, формируются гибкие бирадикалы, в продуктах рекомбинации которых были получены значительные эффекты химической поляризации ядер. Наиболее интересные результаты были получены для конъюгата, состоящего из 4-карбокисбензофенона (В) и гуанозин монофосфата (G), соединенных гибким линкером (L) (диада BLG).

Мы использовали метод ХПЯ с временным разрешением, чтобы охарактеризовать радикальные интермедиаты, формирующиеся в реакции тушения триплетно-возбужденного 4-карбокисбензофенона гуанозин-5'-монофосфатом в диаде BLG. Реакция тушения триплетно-возбужденного 4-карбокисбензофенона гуанозин-5'-монофосфатом в диаде BLG приводит к образованию спин-коррелированного гибкого бирадикала, радикальные центры в котором находятся на остатках бензофенона и гуанозина. Поскольку образующийся в ходе фотореакции бирадикал диады BLG имеет очень короткое время жизни, использование метода ЭПР не позволяет определять магнито-резонансных параметров радикалов в таких системах. Поэтому для этой цели мы использовали зависимость ХПЯ от внешнего магнитного поля. В полученных зависимостях положение максимума ХПЯ в слабых магнитных полях соответствует электронному спин-спиновому обменному взаимодействию в бирадикале; положение максимума в сильных магнитных полях определяется разницей в значениях g-факторов радикалов красителя и тушителя. Таким образом, взаимодополняющее изучение рН-зависимости ХПЯ и полевой зависимости ХПЯ для конъюгата BLG позволило установить механизмы реакции между триплетно-возбужденным фотосенсибилизатором и гуанозином, а также получить информацию об электронном спин-спиновом обменно взаимодействии в бирадикале в широком диапазоне рН водных растворов.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-20035).

ПРОЯВЛЕНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ В ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ ПРОЦЕССЕ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В СВЯЗАННЫХ СИСТЕМАХ СОДЕРЖАЩИХ ЭНАНТИОМЕРЫ НАПРОКСЕНА

Храмцова Е.А.^{1,2}, Агеева А.А.^{1,2}, Сосновский Д.В.², Борисевич С.С.³, Хурсан С.Л.³,
Пуртов П.А.^{1,2}, Плюснин В.Ф.^{1,2}, Лёшина Т.В.¹

¹*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*

E-mail: khramtsovaea@gmail.com

Различия в биологической активности хиральных изомеров лекарств активно исследуются в настоящее время. В основном эти исследования посвящены установлению факта различия этих свойств и разработке методик разделения энантиомеров. Ярким примером является класс нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП), многие из которых демонстрируют различную терапевтическую активность у оптических изомеров. В частности, один из широко распространенных препаратов этого класса напроксен продается в виде энантиомерно чистого (S)-изомера, поскольку (R)-изомер является неэффективным ингибитором фермента циклооксигеназы – основной биомисени НПВП. Вместе с тем, последние исследования показывают, что (R)-изомер обладает противораковыми свойствами, благодаря своему взаимодействию с другим ферментом α -метилалил КоА-трансферазой. Таким образом, на сегодняшний день нет достаточного понимания - какого рода физико-химические взаимодействия ответственны за разницу в действии (S)- и (R)-изомеров НПВП; и исследование различий в фундаментальных свойствах изомеров является актуальной задачей.

Современный подход для решения данных задач это использование модельных связанных систем – молекул, содержащих донорную и акцепторную группировки, ковалентно связанные различными мостиками. В данной работе исследовались диады, содержащие (R)-/(S)-напроксен и (L)-триптофан или (S)-N-метилпирролидин с использованием линейного или циклического аминокислотного мостика; в качестве методов использовались: химическая поляризация ядер (ХПЯ), спектрофлуориметрия (стационарная и времязрешенная), а также квантовохимические расчеты.

На основании совместного анализа данных, полученных методами ХПЯ и спектрофлуориметрии, была предложена схема тушения возбужденного состояния (R)- и (S)-напроксена в этих диадах. Эффекты ХПЯ в данной системе проявляются в акте обратного переноса электрона в бирадикал-цивтерттерине, который образуется при фотооблучении диад. Константы скоростей элементарных стадий в предложенной схеме и квантовые выходы флуоресценции локального возбужденного состояний и эксиплексов демонстрируют стереоселективность. Она зависит как от длины и структуры мостика, так и от диэлектрической проницаемости растворителя. Эффекты ХПЯ (экспериментальные и рассчитанные) также стереоселективны. Величины квантовых выходов и скоростей образования эксиплекса больше для диад, содержащих (R)-напроксен, что позволяет нам предположить что (R)-изомер более склонен к процессам переноса заряда. Результаты, полученные из квантовохимических расчетов геометрии изомеров, не обнаруживают существенного отличия в энергетических параметрах диад, позволяющего достоверно объяснить экспериментально наблюдаемые различия при фотовозбуждении изомеров диад.

АНАЛИЗ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Цыганова А.В.¹, Филатова Н.В.², Малков Г.В.², Терентьев А.А.², Шастин А.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: nuta12008@rambler.ru

Синтез и изучение свойств новых топологически сложных полимерных объектов (древовидные, рот-рот, лестничные полимеры, микрогели, многослойные частицы и др.) вызывают интерес многих исследователей. В частности, активно ведутся исследования сверхразветвленных полимеров (СРП), имеющих наноразмерную структуру, низкую вязкость растворов и расплавов, хорошую растворимость, высокую сорбционную способность и др., и поиск возможных областей их применения в современной медицине, биологии и полимерном материаловедении.

Для получения новых СРП используют разнообразные количественные реакции, например, 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов к алкинам. Интерес к этому подходу обусловлен возможностью введения большого количества биологически активных 1,2,3-триазольных циклов в состав полимера, высокой скоростью реакции, избирательностью по реагентам, возможностью управления региоизомерией.

Для синтеза СРП возможно использование только мономеров типа АВ_n, содержащих одновременно две разные функциональности А и В способных к активному взаимодействию только друг с другом. Нами были разработаны методы синтеза и выделения новых кристаллических азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ – 2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазина (АБПОТ) и 2,4-диазидо-6-пропин-2-илокси-1,3,5-триазина (ДАПОТ), а также подходы к получению сверхразветвленных поли[1,2,3-триазол-1,3,5-триазинов] на их основе.

Целью настоящей работы является изучение чувствительности микроорганизмов к 1,3,5-трис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазину (ТПОТ), полученным мономерам и полимерам, а также исследование их цитотоксических свойств, для установления связи «структура-свойство» и оценки возможности использования данных объектов в биомедицинских приложениях.

Цитотоксичность полученных производных 1,3,5-триазина исследовали на опухолевых клетках М-HeLa и нормальных фибробластоподобных клетках FetMSC. Цитотоксичность в ряду «полимеры на основе ДАПОТ и АБПОТ - мономеры - модельный ТПОТ» увеличивается пропорционально увеличению количества азидных групп в структуре соединений и самую высокую цитотоксичность проявляет мономер ДАПОТ. В отличие от полимера на основе ДАПОТ, полимерная пленка на основе АБПОТ не подавляет адгезию и жизнеспособность клеток.

Чувствительность микроорганизмов (*E.coli* ВВ) к синтезированным мономерам и полимерам оценивали диско-диффузионным методом. Показано, что сверхразветвленные полимеры и ТПОТ не оказывают влияния на рост *E.coli*. Для мономера АБПОТ заметна крайне малая зона задержки роста. Наибольший диаметр зон подавления роста бактерий характерен для мономера ДАПОТ. Таким образом, и чувствительность микроорганизмов к исследованным соединениям зависит от наличия и концентрации азидных групп.

Результаты работы показали, что сверхразветвленные поли[1,2,3триазол-1,3,5-триазины], не содержащие азидных групп, могут быть использованы в качестве биосовместимых материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-01076 оф_и_м.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ФИБРИНОГЕНА

Чикунова А.П.¹, Бычкова А.В.¹, Васильева А.Д.¹, Данилова Т.А.¹, Щеголихин А.Н.¹,
Леонова В.Б.¹, Костанова Е.А.¹, Бiryukova М.И.¹, Кононихин А.С.^{1,2}, Бугрова А.Е.¹,
Николаев Е.Н.^{1,2}, Розенфельд М.А.¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
Москва, Россия

E-mail: markrosenfeld@rambler.ru

Фибриноген – ключевой белок системы свертывания крови, главной функцией которого является образование в присутствии тромбина нерастворимого фибринового геля. Фибриноген является мишенью для активных форм кислорода (АФК) и в 20 раз более чувствителен к окислительной модификации, чем другие основные белки плазмы. В работе исследовано влияние озон-индуцированного окисления на химическую модификацию областей D и E, функциональные свойства фибриногена. Максимальное количество окислителя в работе составляло 1×10^{-7} моль/мг белка (1 молекула на 90 аминокислотных остатков), что соответствует уровню АФК в плазме крови в физиологических условиях.

Авторами было продемонстрировано, что в присутствии фактора XIIIa полипептидные цепи фибриногена подвергаются сшиванию с образованием γ - γ димеров и α -полимеров. При окислении фибриногена происходит усиление его способности к самосборке и образованию сшитых гомополимеров в присутствии плазменного фибринстабилизирующего фактора, формируются одноцепочечные перекрестно-сшитые олигомеры, которые с ростом длины начинают приобретать гибкость и сворачиваться в структуры, подобные глобулярным [1]. С помощью методов светорассеяния в процессе диссоциации олигомеров в присутствии мочевины доказано, что при окислении возрастает склонность молекул фибрина к взаимодействию «конец к концу», связанное с модификацией C-концевой части γ полипептидных цепей фибрина [2]. Сравнение ИК-спектров, полученных для фрагментов D и E, обнаружило более значительную окислительную трансформацию функциональных групп D области [3]. Методом масс-спектрометрии получены данные о модификациях аминокислотных остатков в областях D и E фибриногена при окислении, в том числе аминокислот, участвующих в выполнении ряда функций молекулой.

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-34-60244 мол_а_дк и № 15-04-08188-а. Масс-спектрометрические данные получены при поддержке гранта Российского Научного фонда, № 14-24-00114.

1. *Rosenfeld M.A., Leonova V.B., Shchegolikhin A.N., Bychkova A.V., Kostanova E.A., Biryukova M.I.* // Biochemical and Biophysical Research Communications. 2015. 461-2. P. 408–412.

2. *Rosenfeld M.A., Bychkova A.V., Shchegolikhin A.N., Leonova V.B., Kostanova E.A., Biryukova M.I., Sultimova N.B., Konstantinova M.L.* // Free Radic. Biol. Med. 2016. 95. P. 55–64.

3. *Rosenfeld M.A., Shchegolikhin A.N., Bychkova A.V., Leonova V.B., Biryukova M.I., Kostanova E.A.* // Free Radic. Biol. Med. 2014. 77. P. 106-120.

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КРАХМАЛОМ Co, Fe, Mn, Cu – СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЛОИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКСИДНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КИСЛОРОД ВЫДЕЛЯЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ФОТОСИСТЕМЫ II

Чикунов А.С.¹, Таран О.П.^{1,2}, Пармон В.Н.^{1,3}

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: chikunov@catalysis.ru

Последнее десятилетие разработке систем «искусственного фотосинтеза» или фотоэлектросистем для разложения воды на водород и кислород уделяется особое внимание. Это привело к увеличению количества работ направленных на разработку искусственных катализаторов окисления воды, моделирующих функции кислородвыделяющего комплекса (КВК) фотосистемы II (ФС II), механизм действия, которого по сей день остается не до конца выясненным. Целью настоящей работы явилась разработка коллоидных катализаторов на основе гидроксидов Co(III), Mn(III), Fe(III), Cu(II), а также исследование их каталитических свойств в, имитирующей действие фотосистемы II, реакции окисления воды до молекулярного кислорода трибипридилным комплексом Ru(III) (Ru(bpy)₃(ClO₄)₃).

Серия катализаторов окисления воды, содержащих в активном центре атомы Co, Mn, Fe, Cu, была приготовлена путем гидролиза соответствующего предшественника в присутствии растворенного крахмала [1-2] при варьировании параметров синтеза (рН, температура, концентрация крахмала). По результатам тестирования катализаторов, приготовленных в различных условиях, выбраны оптимальные методики приготовления, позволяющие достичь максимальной каталитической активности. Катализаторы ([Co] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,05 вес. % и [Fe] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,01 вес.%) исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии, показавшей присутствие частиц гидроксидов кобальта и железа в составе катализатора в форме окружных высокодисперсных частиц. Исследование методом динамического рассеяния света показало, что в растворе крахмала без металлов представлены два сорта частиц обладающих гидродинамическим размером 45 и 77 нм, в составе Co катализатора преобладают частицы размером 108 нм, а в Fe катализаторе - 93 нм. Тестирование полученных катализаторов в процессе окисления воды комплексом Ru(bpy)₃³⁺ проводили, варьируя природу каталитически активного металла, концентрацию каталитически активного металла (от 10⁻³ до 10⁻⁷ М), а также рН реакционного раствора (рН=9,2 0,06 М боратный буфер; рН=7,0 0,06 М фосфатный буфер). Максимальные выходы кислорода для всех катализаторов наблюдались при рН=9,2. Наибольшие выходы были получены в присутствии Co и Fe-содержащих катализаторов, и составили: 65,2 ± 0,4% (от теоретически возможного) для Co/Ru(bpy)₃³⁺=1/10; 65,7 ± 0,3% для Fe/Ru(bpy)₃³⁺=1/500. По результатам кинетических испытаний Co катализатора (в условиях соответствующих его максимальной эффективности) TOF составил 8,7 ммоль O₂/моль[Co]*с⁻¹, что сопоставимо с активностью лучших катализаторов окисления воды известных из литературы.

Таким образом, разработанные коллоидные (микрогетерогенные) катализаторы проявили очень высокую активность и селективность, а также высокую стабильность, характерную только для твердых катализаторов. Коллоидная форма делает их перспективными как для изучения механизма реакции методом остановленной струи с оптической регистрацией, так и для закрепления на пористых носителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 15-29-01275 Российского фонда фундаментальных исследований.

1. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 362-366.
2. Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Герасимов О.В., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. 2000. Т. 41, № 3, С. 375-385.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И
НАНОМАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ И
ФУНКЦИЯМИ**

TUNABLE LAYER-DEPENDENT ELECTRO AND OPTICAL PROPERTIES IN 2D MATERIALS AND PEROVSKITES

Yan J.^{1,2}, Xia J.², Liu Z.³, Shen Z.X.^{1,2}

¹*Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing, China*

²*School of Physical & Mathematical Sciences, Nanyang Technological University, Singapore*

³*School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore*

The optical and electronic structures of two dimensional transition metal dichalcogenide (2D TMD) materials and perovskite often show very strong layer-dependent properties. Detailed understanding of the inter-layer interaction will help greatly in tailoring the properties of 2D TMD materials for applications. Raman/Photoluminescence (PL) spectroscopy and imaging have been extensively used in the study of nano-materials and nano-devices. They provide critical information for the characterization of the materials such as electronic structure, optical property, phonon structure, defects, doping and stacking sequence.

In this talk, we use Raman and PL techniques to study few-layer 2D TMD samples and perovskites under low temperature and high pressure. The pressure clearly tune the interactions between the layers, which are clearly shown in both the PL and ultra-low wavenumber Raman. The Raman and PL spectra also show clear correlation with layer-thickness and stacking sequence. Our *ab initio* calculations reveal that difference in the electronic structures mainly arises from competition between spin-orbit coupling and interlayer coupling in different structural configurations.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Амбарян Г.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: ambaryan1991@gmail.com

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей производства приводит к повышению спроса на гидроксид и оксид алюминия, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т.д. Гидроксид алюминия обладает способностью адсорбировать многие вещества, это открывает возможности по его использованию в процессах очистки различных сред, включая питьевую воду.

Главной проблемой при производстве корунда высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки. В промышленных масштабах высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту 99.7% (марка Г-100). Технология химической очистки глинозема от примесей развита за рубежом, но, ввиду сложного аппаратного оформления, стоимость получаемого продукта резко возрастает. [1] Однако исследования, направленные на улучшение данной процедуры, по-прежнему проводятся [2,3].

Цель работы - разработка технологии получения и исследование гидроксида и оксида алюминия с последующим применением в различных областях производства.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по окислению алюминия различных марок в виде гранул и стружки в низкоконцентрированной щелочной среде. Исследовались влияния таких параметров, как соотношение ж-т, различная концентрация раствора, формы частиц алюминия, скорость перемешивания, а также химическая чистота исходных реагентов.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и налажен технологический процесс с целью максимального выхода гидроксида алюминия и получения водорода. Суммарное содержание примесей в образцах оксида алюминия составляют ≤ 100 ppm.

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, структурная пневмогидравлическая схема на блок механохимически активированного окисления алюминия представлена на рисунке 1.

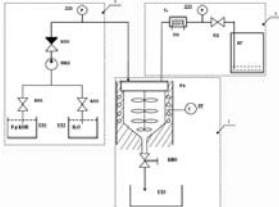


Рис. 1. Блок механохимического окисления состоит из 3 отделов: 1 - отдел подготовки растворов, 2 – отдел химического взаимодействия, 3 – утилизация водорода и получения энергии.

Благодарю Григоренко А.В., Дудолова А.О., Лисицина А.В., Власкина М.С., Школьникова Е.И., Жука А.З. за помощь в выполнении работы.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СМЕШЕНИЯ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ С АНИЗОТРОПНОЙ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ СТЕНКОЙ

Вагнер С.А.¹, Патлажан С.А.^{1,2}

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

²*Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия*

E-mail: vagnerserge@gmail.ru

При создании микрожидкостных устройств, принципиально важно понимание особенностей течения жидкостей в каналах микронных размеров. Прямым следствием малых размеров канала является доминирование вязких сил над инерционными. Это порождает слабость конвективного переноса, что, в свою очередь, ограничивает скорость смешения жидкостей в микроканалах исключительно диффузионными процессами. Так, полное смешение двух совместимых жидкостей при течении в микроканале к гидрофильным стенками шириной 100 мкм с числом Пекле $Pe = 400$ происходит при длине канала около 4 см. Для усиления эффективности смешения и одновременно снижения гидродинамического сопротивления предлагается использовать анизотропные супергидрофобные (СГФ) покрытия, состоящие из периодической системы параллельных микробороздок. При соприкосновении с такой поверхностью, жидкость при определенных условиях (состоянии Касси) не проникает в полости текстуры, на месте которых формируются газовые «карманы». В результате, на СГФ стенке формируются зоны контактов жидкости как с твердыми, так и газообразными участками. Это приводит к чередованию граничных условий прилипания и скольжения, при которых скорость жидкости на стенке принимает нулевые или конечные значения. Особенность такой текстуры в том, что при течении под некоторым углом к бороздкам, частицы жидкости отклоняются от направления основного потока. В прямолинейном микроканале это приводит к формированию вторичного геликоидального течения, способствующего интенсификации процессов смешения. В данной работе внимание концентрировалось на изучении методами математического моделирования особенностей течения и смешения неньютоновских степенных жидкостей Каро-Ясуда в микроканалах с анизотропной СГФ стенкой. Впервые показано, что изменение вязкости степенной жидкости в окрестности СГФ стенки приводит к увеличению макроскопического периода геликоидального течения. В свою очередь, это снижает эффективность смешения таких неньютоновских сред по сравнению с ньютоновскими жидкостями. Подробно исследуется влияние на процессы смешения высоты микроканала, а также поверхностной доли газообразных участков на СГФ стенке.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

Васильев А.А.¹, Дзидзигури Э.Л.¹, Иванцов М.И.²

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия*
E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Возросший в последние десятилетия интерес к исследованию структуры и свойств наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью проявляемых ими физико-химических свойств и, как следствие, высоким потенциалом их практического применения. Изучение особенностей формирования, структурных характеристик и функциональных свойств наносистем в зависимости от условий получения является важной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой и, как следствие, их свойствами.

Особое внимание привлекают металл-углеродные наноконкомпозиты, комплекс свойств которых обусловлен как электронной структурой углеродного компонента системы, так и природой металлических наночастиц. Известно, что металл-углеродные наносистемы, полученные путем ИК-отжига полимерных материалов, проявляют высокую каталитическую активность в синтезе Фишера-Тропша [1]. Синтез Фишера-Тропша представляет собой каталитический процесс превращения синтез-газа в компоненты моторных топлив.

Целью данной работы было получение и исследование фазообразования, морфологии, дисперсности и каталитических свойств наночастиц магнетита, диспергированных в ИК-пиролизованной матрице хитозана в зависимости от условий получения.

Металл-углеродные наноконкомпозиты получали в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе хитозана и гидронитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) при температурах 200, 300, 400 и 500 °С в инертной атмосфере. Прекурсор готовили путем совместного растворения в 3 %-ном растворе уксусной кислоты хитозана (550 кДа) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Рентгеновская дифрактометрия проводилась при комнатной температуре на установке «Дифрей 401» (Россия) на Сг-К α излучении с фокусировкой по Брегу-Брентано. Установлено, что образец композита, полученный при 200 °С, аморфен, а начиная с 300 °С на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие магнетиту. Также использовался метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [2].

Размеры и морфология металлических наночастиц были оценены с помощью ПЭМ (JEM-2100). Наночастицы Fe_3O_4 имеют форму, близкую к сферической и равномерно распределены в углеродной матрице.

Каталитические испытания в реакции Фишера-Тропша показали активность исследуемых образцов. Показатель конверсии СО достигал 96 % при $T = 340 - 400$ °С. Значение показателя выхода целевого продукта находилось в диапазоне от 71 до 96 г/м³. Селективность по метану не превышала 10 % на всем диапазоне исследованных температур, а основная побочная реакция – образование CO_2 .

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 32.

2. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТИОАРСЕНИТОВ МЕДИ(I) СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Гусейнов Г.М.

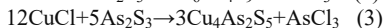
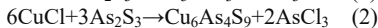
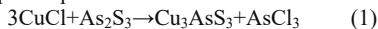
Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАНА, Нахчыван, Азербайджан
E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

В последнее время получение двойных и тройных халькогенидов d-металлов в виде нано- и микрочастиц представляет большой интерес.

В системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ известны термодинамические устойчивые соединения составов Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ и $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$. Эти соединения обладают полупроводниковыми свойствами и имеют большое практические значения [1].

Основной целью работы является синтез соединения составов Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ и $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ в смеси этиленгликоля с этилендиамином на основе хлорида меди(I) и сульфида мышьяка(III).

Для синтеза тиаарсенидов меди(I) в смеси этиленгликоля с этилендиамином в качестве исходных компонентов были использованы соединения CuCl и As_2S_3 . В соответствии со следующим уравнениями реакции CuCl перемешали с As_2S_3 в мольных соотношениях 3:1, 2:1, 12:5 соответственно и растворяли в смеси этиленгликоля с этилендиамином:



Синтез проводили в течение 6 ч при температуре 170 °С. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и РФА (2D PHASER “Bruker”, CuK_α , 2θ, 20-80 град.). Для идентификации микроморфологии соединений был использован сканирующий электронный микроскоп HITACHI TM3000.

Установлено, что при 170 °С синтезированное соединений является наноразмерным (рис. 1).

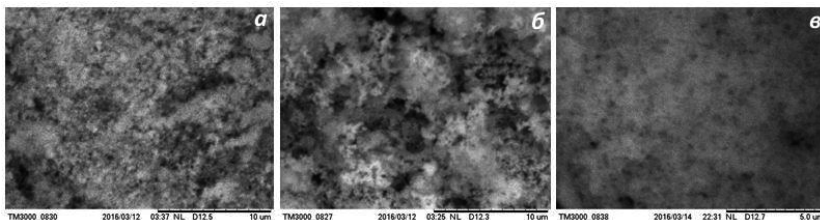


Рис. 1. Микрофотография соединений Cu_3AsS_3 (а), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (б) и $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (в)

В зависимости от условий, температуры (110-170 °С) и $\text{pH}=3,5-4$ размеры и формы наночастиц различаются. При повышении температуры увеличивается адгезия между частицами. Полное осаждение и формирование наночастиц соединений наблюдается при 160-170 °С и в пределе $\text{pH}=3,5-4$.

1. Babanlı M.B., Gasanova Z.T., Mashadieva L.F., Zlomanov V.P. and Yusibov Yu.A. Thermodynamic Study of the Cu–As–S System by EMF Measurements with $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2\text{As}$ as a Solid Elektrolite. // Inorganic Materials. 2012. Vol. 48. № 3. P. 276-279.

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ КЛАСТЕРОВ MnSb НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaMnSb

Дмитриев А.И.¹, Таланцев А.Д.¹, Зиборов Г.Г.²

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

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: aid@icp.ac.ru

Сегодня сообщения о ферромагнетизме при комнатной температуре в разбавленных магнитных полупроводниках не вызывают энтузиазма, а порождают скепсис и вынуждают тщательно искать, какие кластеры вторичной фазы ответственны за ферромагнетизм. В качестве примеров можно привести разбавленные магнитные полупроводники GeMn с кластерами Mn₃Ge₃ [1], GaMnAs с кластерами MnAs [2]. Можно было бы привести еще много примеров. Сегодня рекордсменом является GaMnAs с температурой Кюри $T_C = 110$ К, в то время как другие разбавленные магнитные полупроводники имеют T_C существенно ниже. Например, в GaMnSb теоретически предсказываемая $T_C = 40$ К, при том, что экспериментально регистрируемое значение T_C в тонких пленках, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, не превышает 25 К [3]. И, несмотря на то, что GaMnSb является в некотором смысле антирекордсменом, мы обратились именно к нему.

Недавно появились свидетельства того, что в тонких пленках GaMnSb, выращенных методом импульсного лазерного осаждения, поляризация дырок может быть чувствительна к намагнитченности кластеров MnSb [4]. Однако данная работа скорее обозначила ряд вопросов, чем дала ответы на них. Осталась без всякого систематического прямого экспериментального исследования и обсуждения ферромагнитная подсистема MnSb, которая и ответственна за спиновую поляризацию носителей. В настоящей работе во многом восполнен существующий пробел: определены основные магнитные характеристики тонких пленок (коэрцитивная сила, температуры блокировки, константа магнитной анизотропии и т.д.).

С помощью СКВИД магнетометра (MPMS 5XL Quantum Design) были выполнены измерения температурных зависимостей магнитного момента образцов, охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и магнитном поле напряженностью 10 кЭ (FC). Температура, при которой эти зависимости начинают расходиться, соответствует температуре блокировки. Установлено, что характер FC/ZFC кривых определяется логнормальным распределением энергии магнитной анизотропии кластеров MnSb.

Авторы выражают благодарность Р.Б. Моргунову за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения. Работа поддержана Грантом Президента РФ МК-5754.2016.3.

1. *Моргунов Р.Б., Дмитриев А.И. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 10. С. 1873-1889.*
2. *Дмитриев А.И., Таланцев А.Д., Зайцев С.В., Данилов Ю.А., Дорохин М.В., Звонков В.Н., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 1. С. 158-169.*
3. *Matsukawa F., Abe E., Ohno H. // Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 6442-6444.*
4. *Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 4. С. 838-849.*

ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ВЫСОКОТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ АВИАЦИОННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ОСНОВАХ

Яновский Л.С., Ежов В.М., Молоканов А.А., Шаранина К.В.

*Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова,
Москва, Россия*

E-mail: ezhov@ciam.ru

С целью обеспечения современных и перспективных газотурбинных двигателей (ГТД) летательных аппаратов высококачественными смазочными маслами в ЦИАМ им. П.И. Баранова совместно с другими НИИ были проведены работы по разработке новых высокотермостабильных российских масел: АСМО-200, ВАСМО-225 (рис. 1).

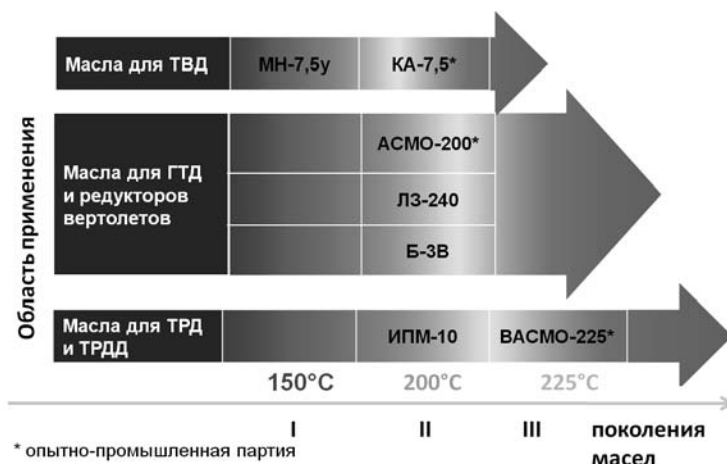


Рис. 1. Эволюция смазочных масел для авиационных ГТД

АСМО-200 – новое масло с вязкостью $\approx 5 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ для теплонапряжённых авиационных ГТД и редукторов вертолётв, обладающее повышенной несущей способностью. Масло работоспособно до 200°C и предназначено для авиационных ТВД, ТВАд и редукторов вертолётв взамен масла Б-3В.

ВАСМО-225 – новое масло с вязкостью $\approx 4 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, термостабильное до 225°C , предназначенное для теплонапряжённых ТРД, которое также может стать унифицированным для ТВД, ГТД и редукторов вертолётв.

Исследования новых российских масел в объёме программы квалификационных испытаний показали их преимущества и недостатки в сравнении с существующими отечественными и зарубежными аналогами. Для новых масел были проведены испытания на соответствие зарубежным спецификациям MIL-PRF-23699 и MIL-PRF-7808.

Проведенные работы являются шагом в обеспечении отечественной гражданской авиации высококачественными маслами. Разработанные новые масла выдержали квалификационные испытания и рекомендованы к дальнейшим этапам испытаний.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №15-11-30012).

1. Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Инженерные основы авиационной химмотологии: Изд-во Казанск. ун-та, 2005. 714 с.

2. Яновский Л.С., Ежов В.М., Молоканов А.А. Методология допуска авиационных масел к применению на авиатехнике в России и за рубежом // Двигатель. 2012. № 2. С. 20–22.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Зайнитдинова М.И.¹, Красникова С.С.², Поздеева Н.Н.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: skras@cat.icp.ac.ru

Производные оксадиазола часто используются как электролюминесцентные материалы в составе органических светоизлучающих диодов [1,2]. В настоящей работе изучены производные оксадиазола 1,3,5-трис[5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]бензол (ТРОВ) [1], а также новые соединения 2,4,6-трис[5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]пиридин (ТРОП, аналог ТРОВ) и 2-[2-(4-метилфенилсульфаниламино) фенил]-5-(4-третбутилфенил)-1,3,4-оксадиазолат лития Li(TB-ODZ), аналог описанных ранее комплексов цинка с производными оксадиазола [2]. Измерены спектры поглощения и фотолюминесценции изученных соединений. Приготовлены электролюминесцентные устройства, в структуру которых входят указанные соединения в качестве электронно-транспортных слоев. Показано, что ТРОП и ТРОВ могут быть использованы как эффективные светоизлучающие материалы, а Li(TB-ODZ) как электронно-инжектирующий слой.

1. Ogawa H., Okuda R., Shirota Y. // Appl. Phys. A. 1998. V. 67, P. 599–602.

2. Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Balashova I.O. and Yakushchenko I.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. V. 535. P. 212–219.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЦИНКА И БЕРИЛЛИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛОВ

Залогина А.С.¹, Красникова С.С.², Гадомский С.Я.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

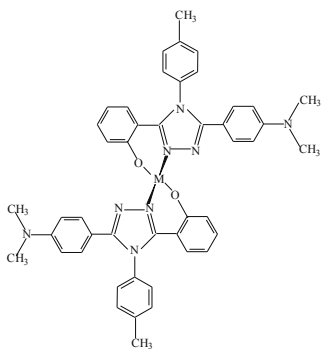
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: anast.zalogina@gmail.com, skras@cat.icp.ac.ru

Малоразмерные цветные дисплеи, основой которых являются органические светодиоды (Organic light-emitting diodes – OLEDs) начали активно проникать в коммерческий рынок с недавнего времени. Ключевым решением повышения эффективности OLED-устройств является поиск абсолютно новых материалов. Комплексы цинка и бериллия с различными лигандами известны как эффективные люминофоры для OLED. Однако, до настоящего времени не было известно комплексов цинка и бериллия с триазольными лигандами.

В настоящей работе объектом исследования были новые органические соединения металлокомплексы цинка и бериллия с производными триазола: 3-(4-диметиламинофенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазол (AM-TAZ) и 3-(4-метилфенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазол (ТВ-TAZ). Все исследованные органические вещества были синтезированы в ИПХФ РАН. На рисунке 1а в качестве примера представлена структурная формула металлокомплексов с лигандом AM-TAZ.

Были измерены спектры поглощения и фотолюминесценции напыленных пленок лигандов и металлокомплексов. Максимумы спектров люминесценции для металлокомплексов лежат в сине-фиолетовой области спектра 420–460 нм. Были приготовлены OLED-устройства структуры ITO/PTA/Металлокомплекс/Al:Ca. Устройства излучают синий свет при приложении прямого напряжения. Максимальные яркости устройств составляют 60–180 кд/м² для разных комплексов. На рисунке 1б приведены примеры вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик OLED-устройств.



(а)

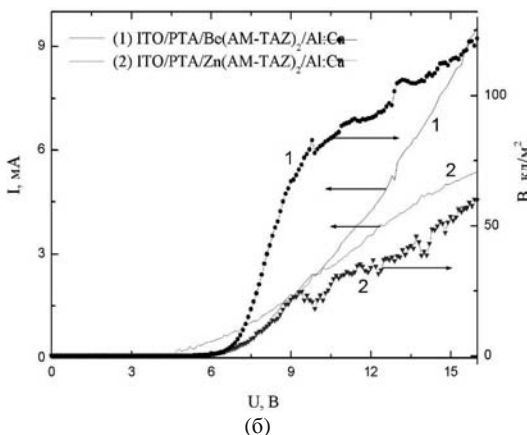


Рисунок 1

Стабильное поведение и устойчивость нанесенных пленок позволяют рассматривать синтезированные металлокомплексы цинка и бериллия как новые перспективные материалы для изготовления электролюминесцентных слоев для оптоэлектронных приборов и других многоцелевых назначений.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Карпов Н.А.¹, Колчина Л.М.¹, Мазо Г.Н.¹, Лысков Н.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: lyskov@icp.ac.ru

Одной из современных задач в области развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является поиск новых катодных материалов, способных обеспечить быструю кинетику реакции восстановления кислорода при умеренных температурах (600-800 °С). Снижение рабочей температуры ТОТЭ позволяет уменьшить скорость деградации мощностных характеристик электрохимического устройства, а также расширить спектр функциональных материалов, которые могут быть скомбинированы между собой для создания топливной ячейки за счет элиминирования проблем, связанных с химической и механической совместимостью таких материалов. Вместе с тем это не решает проблему карбонизации, которая возникает при длительной эксплуатации катодных материалов, содержащих катионы щелочноземельных металлов. В связи с этим наиболее предпочтительными являются катоды, не содержащие катионы щелочноземельных металлов. В качестве таковых могут рассматриваться купраты $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Ранее было показано, что купраты редкоземельных элементов проявляют высокую каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления кислорода. Для оценки перспектив применения $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в качестве катодных материалов ТОТЭ в работе были изучены их высокотемпературные свойства: электропроводность, термическое расширение, электрохимическое поведение границы электрод/электролит.

Для синтеза высокодисперсных порошков $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15$) был использован криохимический метод. Электропроводящие свойства образцов были изучены четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 100-900°С на воздухе. Было установлено, что $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ демонстрируют полупроводниковый характер проводимости при нагревании до 900°С, при этом небольшое замещение празеодима на церий ($x = 0.05$) позволяет существенно увеличить электропроводность материала. Вместе с тем, замещение празеодима на церий приводит к увеличению величины коэффициента термического расширения $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ от $11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0$) до $14.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0.15$).

Исследование электрохимического поведения электродов на основе $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода позволило определить скорость-лимитирующие стадии реакции восстановления кислорода. Было показано, что при увеличении степени замещения празеодима на церий процессы переноса заряда становятся скоростью-определяющими. В области умеренных температур (600-800 °С) минимум поляризационного сопротивления электрода достигается для состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ ($0.43 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при 750 °С). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данного материала с целью последующего его использования в качестве катода ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-38-20247), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИХ ПЛЕНОК С ВОДОРОДОМ

Колчина А.С., Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Еременко В.Г.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,

Черноголовка, Россия

E-mail: a.kolchina@mail.ru

Ранее нами было установлено [1], что микроструктура пленок сплава палладия В1 ($\text{Pd}_{83}\text{Ag}_{17}$), формирующаяся на начальных стадиях роста пленок, в существенной мере определяется рядом внешних параметров. К ним относятся следующие: скорость роста пленки, температура роста пленки, химический состав и морфология поверхности подложки, на которой происходит рост пленок. 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 [1]. Для более точного определения различий в полученной микроструктуре и исследовании ее развития вследствие термического воздействия тонких пленок на основе сплава палладия толщиной 25-300Å, была проведена их термическая обработка. Полученные результаты позволили сделать вывод, что 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.

В данной работе так же было проведено исследование влияния микроструктуры тонких пленок сплава В1 на их взаимодействие с водородом при комнатной температуре с использованием метода измерения электрического сопротивления пленок, которое позволило установить, что процесс выделения водорода из α -фазы сплава при указанных условиях лимитируется диффузией водорода в объеме зерен исследуемых тонких пленок и величина концентрации водорода, полученная в работе как равновесное значение из кривых насыщения и соответствующая растворимости водорода в β -фазе сплава палладия В1 при давлении 1 атм, существенно ниже, чем для крупнозернистых или монокристаллических образцов. Так же с помощью метода измерения электрического сопротивления в процессе насыщения и выделения водорода из пленок сплава палладия было показано, что диффузионные характеристики и растворимость водорода в исследуемых пленках главным образом определяются микроструктурой полученных пленок, как нами и было ранее предположено [2].

1. *Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Касумов Ю.А., Колчина А.С. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2014. №20 (160). С.103-114.*
2. *Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Колчина А.С. // Поверхность. 2015. № 6, С. 35-40.*

МАГНИТНЫЙ ШУМ КАК ПРИЧИНА СПОНТАННОГО ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$

Костюченко С.А.¹, Дмитриев А.И.²

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: aid@icp.ac.ru

Физика магнитных шумов остается интригующей фундаментальной областью науки со многими нерешенными проблемами. К ней, в первую очередь, относятся, магнитные шумы, связанные с эффектом Баркгаузена. Другим проявлением магнитных шумов является логарифмическая зависимость кинетики медленной релаксации намагнитченности (магнитной вязкости) в спиновых стеклах, постоянных магнитах и т.д.

В настоящей работе исследована медленная релаксация намагнитченности ансамблей наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$. Этот экзотический оксид железа обладает рекордным значением коэрцитивной силы, достигающей 2.3 Тл [1]. Несмотря на интенсивные исследования ϵ -фазы оксида железа (III) вопросы о спектре магнитных флуктуаций, механизмах спонтанного размагничивания, временной стабильности и специфике термоактивационных процессов в этом магните остаются открытыми.

С помощью СКВИД магнетометра (MPMS 5XL Quantum Design) были выполнены измерения временных зависимостей ансамблей наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ при различных температурах и магнитных полях, которые спрямлялись в полулогарифмических координатах. Логарифмическая кинетика спонтанного перемагничивания образцов определяется суперпозицией термоактивационных процессов спонтанного перемагничивания. Установлена взаимосвязь между макроскопическим спонтанным перемагничиванием (магнитной вязкостью) образцов и спектральными характеристиками магнитного шума, обусловленного флуктуационными процессами с широким разбросом времен релаксации.

Авторы выражают благодарность Р.Б. Моргунову за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения. Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 16-07-00863-а).

1. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // Chem. Mat. 2010. V. 22. № 24. P. 6483-6505.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ГЕМОГЛОБИНА В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Чикунова А.П., Кузичкина Е.О., Бычкова А.В., Розенфельд М.А.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: kuzichkinazhenya@mail.ru

Гемоглобин является самым важным белком в системе доставки кислорода. Большое содержание кислорода в эритроцитах определяет высокую скорость образования супероксидного анион-радикала, пероксида водорода и гидроксильного радикала. Эритроцит имеет ферментативную систему, предотвращающую токсическое действие свободных радикалов и повреждение функции гемоглобина. В настоящее время развивается направление использования конъюгатов гемоглобина с макромолекулами в качестве заменителей крови. Кроме того, известно, что белки способны в большей степени сохранять свои свойства на поверхности наночастиц, по сравнению с белками в растворе [1]. Для использования гемоглобина в таких целях необходимо добиться сохранения функциональных свойств белка (способности к транспорту кислорода) и защиты гемоглобина от активных форм кислорода, которая в естественных условиях обеспечивается эритроцитами [2].

Целью данной работы было оценить модификацию гемоглобина (Hb) в растворе в присутствии инициатора генерации свободных радикалов (пероксида водорода), солей железа и магнитных наночастиц магнетита (МНЧ) как источников активных форм кислорода, для получения возможности закрепления гемоглобина на поверхности наночастиц и его направленного транспорта в области гипоксии.

В ходе работы была исследована кинетика генерации свободных радикалов в водных растворах Hb в присутствии пероксида. Выявлены зависимости УФ/видимого спектра Hb от продолжительности инкубации, физических воздействий на белок, присутствия магнитных наночастиц магнетита. С помощью о-фенилендиамина как перехватчика гидроксильных радикалов доказано участие Hb в свободнорадикальных реакциях с генерацией гидроксильного радикала. Проведен сравнительный анализ генерации АФК в системах с Hb и ионами железа. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости защиты гема в случае проведения химических реакций, направленных на получение конъюгатов гемоглобина с наночастицами магнетита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-34-60244 мол_а_дк.

1. Cao D., et al. Electrochemical biosensors utilising electron transfer in heme proteins immobilised on Fe₃O₄ nanoparticles // *Analyst*. 2003. 128. P. 1268–1274.
2. Hosaka H., et al. Hemoglobin–Albumin Cluster Incorporating a Pt Nanoparticle: Artificial O₂ Carrier with Antioxidant Activities. Permyakov EA, ed. *PLoS ONE*. 2014. 9(10): 110541.

ЗАМЕДЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ СПЛАВА (NdDy)(FeCo)B ПРИ ДОБАВЛЕНИИ САМАРИЯ

Куницына Е.И., Таланцев А.Д.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: kunya_kat@mail.ru

Процессы перемагничивания сплавов путем термоактивационного преодоления барьеров доменными стенками, определяются высотой потенциальных барьеров, разделяющих состояния намагниченности магнита с различной энергией. Высота барьера для движения доменной стенки пропорциональна кристаллической анизотропии и определяется спин-орбитальным взаимодействием. Ионы одинаковой симметрии часто проявляют аддитивное сложение их вкладов в результирующую кристаллическую анизотропию. В нашей работе исследовали вопрос о том, как изменяется анизотропия и высота барьера в результате совмещения нескольких ионов, отличающихся одноионной симметрией в составе одного соединения. Целью исследования был поиск таких условий легирования редкоземельных магнитов $(Nd_{1-x}Sm_xDy)(FeCo)B$, которые существенным образом стабилизируют бы их намагниченность, затормаживая ее самопроизвольную релаксацию, при этом не меняли основных физических характеристик магнитов.

Исследовались спеченные магниты состава $(Nd_{10.85-x}Dy_{5.35}Sm_x)(Fe_{60.14}Co_{17.96})B_{5.7}$ (здесь x – атомная доля самария), получены путем спекания частиц сплава средним размером 200 μm в высоковакуумной печи [1]. Было исследовано два типа образцов с разными концентрациями самария: $x = 3$ at. % и $x = 0.8$ at. %.

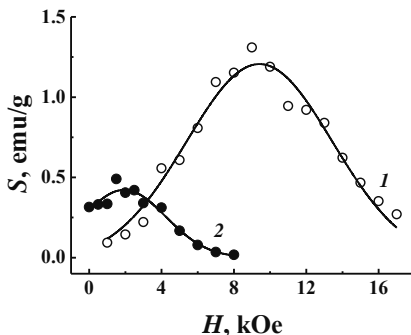


Рис. 1. Зависимости магнитной вязкости S от напряженности магнитного поля H при температуре $T = 300$ К для образцов с содержанием самария **1** – 3 at. % и **2** – 0.8 at. %.

Обнаружено, что небольшие добавки Sm ($\sim 1 - 3$ %) в несколько раз увеличивают магнитную вязкость (рис.1), т.е. замедляют релаксацию намагниченности в магнитном поле в сплаве (NdDy)(FeCo)B. Эффективное «замораживание» спонтанной релаксации магнитного момента связано с существенным увеличением потенциальных барьеров для движения доменных стенок при введении ионов Sm, обладающих иной симметрией одноионной анизотропии по сравнению с ионами Nd и Dy [1, 2]. Полученные результаты являются основой для разработки добавок, стабилизирующих постоянные магниты.

1. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kablov D.E., Piskorskii V.P., Kunitsyna E.I., Dmitriev A.I., Valeev R.A., Korolev D.V., Rezchikova I.I., Talantsev A.D., Morgunov R.B. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. 243903.

2. Kablov E., Ospennikova O., Piskorskii V., Korolev D., Dmitriev A., Kunitsyna E., Morgunov R. // Eur. Phys. J. Plus. 2016. 131. 40.

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СЕТЧАТЫХ ЭНДОПРОТЕЗОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3-МЕТАКРИЛОКСИСУЛЬФОЛАН В ВИДЕ НАНО- И УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН, ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ ИЗ ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДНЫХ МОНОНИТЕЙ

Люкшенко Н.И., Поляшук В.В.

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск, Россия

E-mail: goodok76@mail.ru

Оперативное лечение больных с грыжами живота - одна из сложнейших проблем абдоминальной хирургии. Современные методики пластики грыж (герниопластики) с использованием эндопротезов из синтетических полимеров позволяют существенно улучшить результаты хирургического лечения грыж брюшной стенки, при этом, наряду с техникой оперативного вмешательства, важное значение имеет качество эндопротеза.

Новые представления о ходе развития микроорганизмов на поверхности имплантатов под защитой биопленки от внешнего антимикробного воздействия дают основания к разработке антимикробных имплантатов, оказывающих антимикробное действие на биопленку изнутри. При этом антимикробным веществам не приходится преодолевать внеклеточную мембрану.

В этой связи актуальным становится придание антимикробных свойств сетчатым эндопротезам. В данной работе рассмотрены получения антимикробных эндопротезов для реконструктивно-восстановительной хирургии, включающей обработку и сушку при температуре 20-25°C сетчатых материалов из синтетических полимерных волокон, выработанных трикотажным способом на основовязальных машинах, из поливинилиденфторидных и из полипропиленовых мононитей. Обработку сетчатого эндопротеза проводят полимерной композицией, содержащей два водорастворимых полимера, органический растворитель и противовоспалительное, обладающее антимикробным действием вещество 3-метакрилоксисульфолан. Оработка технологии нанесения полимерной композиции на сетчатый эндопротез была осуществлена по бескапиллярной технологии Чешкой компании «ELMARCO» на установке Nanospider™ NS 1WS500U.

В результате экспериментальных исследований была разработана технология получения оптимального соотношения компонентов в полимерной композиции, которая позволяет получать волокна бескапиллярным методом с диаметром волокон от 10 нм. На рисунке 2 представлены микрофотографии поверхности сетчатого эндопротеза до обработки полимерной композицией и после обработки. Полимерная композиция включает, % масс.: поливинилпирролидона 8-10; 3-метакрилоксисульфолана 10-15; этиловый спирт 82-75. Введение в покрытие сетчатого протеза 3-метакрилоксисульфолана в концентрации 10% с диаметром волокон 10 Нм, придает ему выраженную антимикробную активность. Хотя при более тщательном изучении наблюдается небольшой разброс диаметров волокон. Оценку антимикробного действия исследуемых сетчатых эндопротезов производили на предприятии ООО «Линтекс» г. Санкт-Петербург. Опробованы различные варианты собирающихся прядильных электродов и различные режимы работы Nanospider™ NS 1WS500U. Отработаны скорость движения каретки электрода, скорость подачи материала по подложки, разность потенциалов между электродами.

Дальнейшие исследования мы видим, прежде всего, в обработке нерассасывающих нитей хирургических полимерными композициями, содержащих 3-метакрилкарбоксисульфолан, и в получении противоспаечных мембран на основе полимерных композиций.

ОБЗОР ХАКЕЛИТОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

Мазалева О.Н., Иоффе И.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mazaleva.olya@gmail.com

Уникальные свойства графена обусловлены его высокосимметричной структурой. В реальности же нередко синтезируемый графен содержит различного рода дефекты, в том числе и негексагональные циклы. На данный момент внедрение таких структур воспринимается как помеха на пути к свойствам идеального графена. Однако наличие негексагональных циклов может и улучшить характеристики углеродного фрагмента. Так в работе [1] было показано, что формирование 5- и 8-членных циклов приводит к усовершенствованию транспортных свойств.

Углеродные монослои, содержащие не только шестичленные циклы, называются хакелитами [2]. Проведенные ранее исследования показывают, что такие графеновые аналоги могут быть вполне стабильны по сравнению с другими известными углеродными структурами. Изменение топологии пи-системы служит гибким методом настройки электронных свойств материала, а также может привести к росту акцепторной способности, расширив таким образом возможности для нековалентной функционализации и образования комплексов с переносом заряда. К сожалению, на данный момент систематическое исследование хакелитовых структур не проводилось.

В данной работе мы представляем теоретический обзор серии хакелитов гексагональной симметрии с разными количеством пяти-, шести- и семиугольников в элементарной ячейке. Расчеты проводились на уровне метода функционала плотности с использованием пакета VASP, PAW-псевдопотенциалов и функционала PBE. Изменение мотива расположения неклассических циклов обеспечивает разнообразие структурных форм хакелитов, некоторые из них являются плоскими. Величины относительной энергии, приходящейся на один атом углерода, для хакелитов без спаренных пятиугольников меньше, чем для фуллерена C₆₀. Увеличение акцепторной способности хакелитов подтверждается понижением уровня Ферми относительно графена, максимальная разница достигает 0,5 эВ.

Среди рассмотренных структур можно найти образцы с разным типом проводимости, в частности, полуметаллическим, металлическим и полупроводниковым.

Данная работа была поддержана грантами РФФИ № 16-33-00496 и № 15-03-05083.

1. Lahiri J., Lin Y., Bozkurt P., Oleynik I.I., and Batzill M., An extended defect in graphene as a metallic wire // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 5. P. 326–329.

2. Terrones H., Terrones M., Hernández E., Grobert N., Charlier J.-C., and Ajayan P.M., New metallic allotropes of planar and tubular carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 8. P. 1716–1719.

СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛАЗЕРНЫМИ МЕТОДАМИ

Гуренцов Е.В.¹, Еремин А.В.¹, Мусихин С.А.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: stasntsk@gmail.com

Работа посвящена синтезу железных наночастиц, покрытых углеродной оболочкой, путем лазерной УФ фотодиссоциации смесей $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с различными углеводородами (C_2H_2 , CH_4 , C_6H_6 , C_7H_8 , $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$). Углеродное покрытие защищает частицу от окисления, коррозии, позволяет использовать подобные структуры в агрессивных средах. При этом железное ядро сохраняет магнитные свойства.

Для фотодиссоциации исследуемых смесей использовался импульсный Nd:Yag лазер, генерирующий импульс длительностью 10 нс на длине волны 266 нм. Под действием УФ излучения молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ распадаются на атомы Fe и лиганды CO, образуя пересыщенный атомный пар железа, который затем конденсируется с образованием кластеров и наночастиц. Углеродная оболочка образуется в результате взаимодействия углеводородов или их радикалов с поверхностью железных кластеров. Процесс роста частиц регистрировался методом лазерной экстинкции.

Для измерения размеров образующихся бинарных наночастиц впервые был применен метод лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ). Суть метода заключается в регистрации и последующем анализе теплового излучения частиц, нагретых лазерным импульсом. Для нагрева частиц использовался импульсный Nd:Yag лазер, генерирующий импульс длительностью 6 нс на длине волны 1064 нм. Регистрация теплового излучения частиц осуществлялась на двух длинах волн 450 и 772 нм для определения температуры максимального нагрева наночастиц.

Размеры, структура и состав наночастиц, извлеченных из реактора, исследовались с помощью электронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии и электронной микродифракции.

В результате фотодиссоциации смесей $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с ацетиленом (C_2H_2) и бензолом (C_6H_6) были получены железо-углеродные наночастицы с размерами 4-6 нм. В остальных смесях образовались железные частицы, быстро окислявшиеся на воздухе после извлечения из реактора.

На основании сравнения результатов измерения размеров частиц, полученных с помощью ЛИИ и электронного микроскопа, сделан вывод об отличии параметров испарения наночастиц от свойств массивных образцов железа и углерода.

Работа была поддержана Российским Научным Фондом (проект №14-50-00124).

СИНТЕЗ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ В «ОДИНОЧНОЙ» И «ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ» ДУГАХ

Некрасов В.М.^{1,2}, Дутлов А.Е.^{1,2}, Кареев И.Е.¹, Бубнов В.П.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: Inekrasov@inbox.ru

Высшие фуллерены – углеродные кластеры C₇₆, C₇₈, C₈₄, C₈₆, C₉₀ и др., которые образуются в электродуговом синтезе, но в существенно меньших количествах по сравнению с фуллеренами C₆₀ и C₇₀ [1]. Они представляют научный интерес для изучения их физических свойств [2] и реакционной способности [3]. Наиболее эффективным и управляемым методом синтеза высших фуллеренов является электродуговое испарение спектрально чистых графитовых электродов. Однако при испарении графитовых электродов содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже низкое (1-3 вес.% в экстракте) [1].

В работе представлены два новых подхода к синтезу сажи с высоким содержанием высших фуллеренов: 1) испарение композитных графитовых электродов, допированных карбонатом калия в «одиночной» дуге 2) испарение одновременно двух спектрально чистых графитовых электродов в «параллельной» дуге. Фуллерены из сажи выделяли экстракцией *o*-дихлорбензолом. Содержание фуллеренов C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂, C₈₄, C₈₆ в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов [4].

Показано, что испарение как композитных электродов в «одиночной» дуге, так и спектрально чистых графитовых электродов в «параллельной» дуге позволяет повысить более чем в ~ 4 раза содержание высших фуллеренов в саже по сравнению с традиционным испарением чистых графитовых электродов. Анализ полученных результатов показывает, что увеличение выхода высших фуллеренов при испарении допированных карбонатом калия композитных графитовых электродов можно объяснить присутствием в зоне дуги дополнительных положительно заряженных атомов калия и повышением температуры испарения композитных электродов. Экспериментально установлено оптимальное содержание карбоната калия в композитном электроде равно 3 вес.%, и давление гелия, равно 150 Торр, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 11.4 вес.%. Эффективное образование высших фуллеренов в «параллельной» дуге можно объяснить увеличением энергии углеродных частиц от взаимного излучения двух дуг в объеме электродуговой установки. Экспериментально установлено оптимальное давление гелия, равно 230 Торр, расстояние между электродами 6 см и расстояние от электродов до охлаждаемой поверхности 6.5 см, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 13.8 вес. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-08-00824-а и № 16-03-00810-а).

1. *Сидоров Л.Н. и др.*, Фуллерены: Учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. *Лобанов Б.В. и др.* // ФТТ. 2013. 55 (4). Р. 797-805.
3. *Kareev I.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. 130. P. 13471-13489.
4. *Kareev I.E. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. 2. С. 391-394.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С СУЛЬФАНИЛАМИНОЗАМЕЩЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Никитенко С.Л.,¹ Николаева А.Н.²

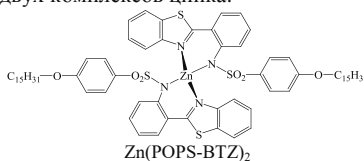
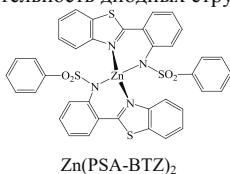
¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: nikitenko@cat.icp.ac.ru

Комплексы цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами являются электролюминесцентными материалами для эффективных органических светоизлучающих диодов [1]. Светодиоды на основе этих комплексов характеризуются длинноволновыми полосами излучения, которые связаны с образованием эксиплексов (возбужденных комплексов) между молекулами излучающего материала (цинкового комплекса) и молекулами дырочно-транспортного материала, входящего в структуру светодиода [1,2]. Образование эксиплекса может привести к появлению фоточувствительности диодной структуры, так как эксиплекс является комплексом с переносом заряда и может возникать при фотовозбуждении. Дальнейшее разделение зарядов под действием внешнего электрического поля может привести к возникновению фототока.

В настоящей работе мы изучили электролюминесцентные свойства и фоточувствительность диодных структур на основе двух комплексов цинка:



Было изготовлено 6 различных структур с оксидом индия-олова (ITO) на стеклянной подложке в качестве анода, олиго(4,4'-(4''-метил)трифениламин) (РТА) в качестве основного дырочно-транспортного слоя, люминесцентного слоя из цинкового комплекса и металлическим катодом из сплава Al:Ca. Также в ряде устройств между слоем РТА и комплексами Zn(PSA-BTZ)₂ и Zn(POPS-BTZ)₂ помещался дополнительный дырочно-транспортный слой N,N'-дифенил-N,N'-ди(1-нафтил)-бензидин (NPD) или 4,4'-бис(N-карбазол-1-ил)-1,1'-бифенил (СВР).

Для данных устройств были получены вольт-амперные, вольт-яркостные характеристики и спектры электролюминесценции. Структуры, в которых происходит образование эксиплексов, демонстрируют заметное свечение при небольшом приложенном напряжении.

Исследование фотовольтаических свойств показало, что фоточувствительность также сильно зависит от эффективности образования эксиплексов. В тех устройствах, где происходит образование эксиплексов наблюдаемый фототок на несколько порядков выше, чем в устройствах без образования эксиплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-01091.

1. Каплунов М.Г., Красникова С.С., Никитенко С.Л., Якущенко И.К. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 7-8. С. 91-95.
2. Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Nikitenko S.L., Sermakasheva N.L., Yakushchenko I.K. // Nanoscale Research Letters. 2012. № 7. P. 206-208.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТЕРМИЧЕСКИ ЛАБИЛЬНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Новиков А.В.^{1,2}, Лешанская Л.И.¹, Фролова Л.А.¹, Трошин П.А.^{1,3}

¹Институт Проблем Химической Физики РАН, Черногловка, Россия

²Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: Artyom556@yandex.ru

Органическая электроника является одной из наиболее быстро развивающихся областей науки и техники. Многие современные органические полупроводниковые материалы хорошо растворяются в органических растворителях, что позволяет изготавливать на их основе «умные чернила» и создавать полевые транзисторы, электронные схемы, солнечные батареи, фотодетекторы, светоизлучающие OLED-панели и т.п. с использованием высокоэффективных печатных рулонных технологий (roll-to-roll coating, ink-jet printing и др.). Однако массовое производство и внедрение органической электроники может привести к серьезным экологическим последствиям, связанным с выбросами паров органических растворителей (особенно – хлорсодержащих) в атмосферу. Поэтому сейчас крайне остро стоит задача создания экологически-чистых «зеленых» технологий в области органической электроники. Единственным подходом к решению этой задачи на сегодняшний день является использование вакуумного напыления полупроводниковых материалов, что позволяет избежать выбросов органических растворителей, но не снижает пагубного влияния производства на окружающую среду. Вакуумные технологии чрезвычайно энергозатратны, а производство электроэнергии неразрывно сопряжено с массовыми выбросами парниковых газов в атмосферу.

Идеальным решением обозначенной проблемы будет создание технологии, основанной на формировании полупроводниковых пленок из водных или спиртовых растворов. Основной задачей данной работы стало изучение возможности практической реализации этой концепции с использованием водорастворимых производных фуллерена C₆₀. Согласно проведенным нами ранее исследованиям, серосодержащие производные фуллерена при нагревании легко разлагаются с образованием фуллерена C₆₀ – одного из лучших органических полупроводников n-типа. Мы предположили, что водорастворимые серосодержащие производные фуллеренов, такие как исследованное нами соединение **1**, могут претерпевать аналогичные превращения, что позволит их использовать для выращивания полупроводниковых фуллереновых пленок.

Показано, что пленки соединения **1** характеризуются выраженными диэлектрическими свойствами. Однако их нагревание выше 100°C приводит к разложению материала, удалению газообразных побочных продуктов и формированию полупроводниковых слоев C₆₀. Термическая трансформация диэлектрических пленок соединения **1** в полупроводниковые пленки фуллерена C₆₀ была подтверждена с использованием оптической спектроскопии в УФ-видимом и ИК диапазонах, ВЭЖХ и термического анализа. Структура тонких пленок изучена с помощью атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Органические полевые транзисторы, изготовленные из водных растворов соединения **1**, демонстрируют хорошие электрические характеристики: подвижности носителей зарядов μ_e составляют $\sim 0,05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, а соотношение токов $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \sim 10^4$.

Таким образом, в данной работе был успешно сделан первый шаг к созданию экологически чистых технологий органической электроники, основанных на использовании водорастворимых термически лабильных соединений-предшественников. Данная разработка защищена патентами РФ и РСТи может найти промышленное применение уже в краткосрочной перспективе.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПЕПТИЗАЦИИ

Полубояринова К.К., Александров А.В., Гаврилова Н.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: kkpoluboyar@gmail.com, aaleksandrov@muctr.ru

В настоящее время триоксид вольфрама имеет широкое практическое применение. Высокая чувствительность данного соединения к присутствию газов (таких, как угарный газ, бензол, сероводород и так далее) и его оптические и электрические свойства позволяют использовать его в качестве активного компонента газовых сенсоров, а также фотохромных и электрохромных устройств. Одним из важнейших и наиболее перспективных направлений применения триоксида вольфрама является катализ – это соединение служит прекурсором для катализаторов конверсии метана, а также является активным компонентом катализаторов крекинга и гидрогенизации углеводородов. Одним из распространённых методов получения наночастиц и материалов на их основе является золь-гель метод.

Синтез гидрозолей осуществляли методом пептизации. Основным направлением синтеза было осаждение вольфрамовой кислоты из растворов её солей. Известно, что на морфологию, размер частиц и фазовый состав при осаждении влияет множество факторов. В качестве варьируемых условий синтеза в данном исследовании были выбраны следующие: разновидность прекурсора, концентрация осадителя, температура синтеза. В качестве прекурсоров были использованы водные растворы паравольфрамата аммония и вольфрамата калия. Для осаждения нерастворимого соединения из солей использовали растворы соляной кислоты с концентрациями 2 моль/л и 13 моль/л. Синтез осуществляли при комнатной (23 °С) и повышенных (80 °С) температурах. Были сопоставлены формы и размеры частиц гидрозолей, синтезированных при различных условиях, с помощью обработки микрофотографий, полученных на сканирующем и просвечивающем электронном микроскопе.

Наиболее концентрированными и агрегативно-устойчивыми оказались золи, полученные осаждением триоксида вольфрама из раствора вольфрамата калия K_2WO_4 (0,8 моль/л) раствором соляной кислоты (2 моль/л) при комнатной температуре. Кислоту в соль добавляли по каплям при постоянном перемешивании. Полученный осадок промывали от электролитов (KCl, непрореагировавшие K_2WO_4 и HCl) дистиллированной водой. Отделение осадка на первых стадиях промывки проводили методами отстаивания/декантации, на последующих – центрифугированием. Осадок, отмытый до значений pH выше 3,5 и удельной электропроводности менее 100 мкСм/см, самопроизвольно пептизировался в дистиллированной воде с образованием агрегативно-устойчивых золей. Концентрация золей, синтезированных при указанных условиях, составляла не менее 0,15 % мас. Полученные частицы имеют пластинчатую форму и размеры порядка 100 нм.

Гидрозоли, синтезированные по данной методике, сохраняют устойчивость более 3 месяцев. В дальнейшем они могут быть использованы для получения катализаторов, различных функциональных покрытий и нанодисперсных порошков.

НОВЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ

Понарин Н.В., Самсонова Л.Г.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

Изготовление полноцветных дисплеев (Full HD) на органических светоизлучающих диодах (OLED) требует чистого красного, зеленого и голубого излучения [1-3]. Именно по этому параметру комплексы европия с органическими лигандами, излучающие чистый красный цвет, очень привлекательны. Однако следует отметить, что до настоящего времени большинство комплексов слабоэффективны в поле приложенного напряжения. Одна из причин – слабые зарядо-транспортные свойства этих молекул. В связи с этим поиск новых структур комплексов продолжается. Так, перспективным является синтез комплексов европия на основе β-дикетонатов с различными вторыми лигандами.

Люминесцентные лантанидные комплексы европия на основе фторированных β-дикетонатов с различными вторыми лигандами такими, как 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-бипиридин (Dipy), трифенил фосфин оксид (TRPO), H₂O, были изучены при фото- и электровозбуждении. Спектральные свойства были исследованы в растворах хлороформа, поливинилкарбозольных пленках (PVK). Изучено влияние на спектральные характеристики длины фторированной алкильной цепи. Измеренные времена затухания излучения в растворах и в PVK лежат в диапазоне 0,4–0,8 мс. В комплексе со вторым лигандом H₂O наблюдалось тушение излучения иона европия, вследствие этого время затухания излучения в растворе было относительно низко (0,45 мс). В комплексах со вторыми лигандами Phen и Dipy наблюдается участие обоих лигандов комплекса (первый лиганд – фторированный β-дикетонат, второй лиганд Phen или Dipy) в заселении ³D₀ уровня европия, с которого происходит излучение. Также для комплексов наблюдался эффект переноса энергии возбуждения от PVK. Механизм этого эффекта обсуждается.

На основе изученных комплексов были созданы OLED ячейки (органический светоизлучающий диод) со структурой ITO/PEDOT:PSS (30 нм)/PVK:30 мас.% PBD:x комплекс европия (40 нм)/BCP (10 нм)/Ca (50 нм)/Al (110 нм). Электролюминесценция комплексов представляет собой набор узких полос, принадлежащих излучению ионов европия (λ_{макс} = 613 нм) и широкой полосы, которая принадлежит PVK (λ_{макс} ≈ 400 нм). Соотношение интенсивности полос менялось при изменении концентрации комплекса европия в диапазоне (2-10 мас. %). Наибольшая яркость была получена на пике излучения на 613 нм.

Работа выполнена в рамках научного проекта (№ 8.2.44.2015), при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета в 2015 г.»

1. *Yasuchika H., Yuji W., Shozo Y.* // JPhotochemrev. 2004. №. 5. P. 183–202.
2. *Zhang Y., Wang L., Li C., Zeng W., Shi H., Cao Y.* // Chin.Phys.Lett. 2007. Т. 24, № 5. P. 1376–1379.
3. *Chen F., Bian Z., Huang C.* // Journal of rare earths. 2009. Т. 27. №. 3. P. 345–355.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА

Берестнева Ю.В.¹, Вишнеvский В.Ю.¹, Макух Т.А.², Войташ А.И.³,

Ракша Е.В.¹, Вдовиченко А.Н.¹, Савоськин М.В.¹

¹Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР

²Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР

³Донецкий национальный технический университет, Донецк, ДНР

E-mail: savoskin@yandex.ru, berestnevayuv@mail.ru

Ранее нами было показано, что стабильность акцепторных соединений интеркалирования графита (СИГ) обусловлена потенциалом ионизации внедренного аниона и регулируется также сродством органического соинтеркаланта к протону [1]. Возможность управления стабильностью СИГ путем варьирования природы и количества веществ-соинтеркалантов наводит на мысль об использовании этого подхода для расслоения графитовой решетки с получением графенов и графеноподобных наночастиц.

Осуществлены синтез новых соинтеркалатов нитрата графита с органическими соединениями (уксусная кислота, этилформиат, диоксан, ацетонитрил) и комплексное исследование их структуры и физико-химических свойств. Полученные результаты указывают на возможность регулирования прочности межмолекулярных взаимодействий в образующихся структурах за счет варьирования природы соинтеркалантов. Показано, что такие СИГ обладают более высокой способностью к вспучиванию при нагревании по сравнению с соединениями нитрата графита, модифицированного индивидуальными компонентами.

Для получения графеноподобных частиц были использованы два подхода: расслоение тройных СИГ под действием растворителя и предварительное термическое вспучивание тройного СИГ с последующим отслоением графеноподобных частиц в растворителе. Использование ультразвуковой обработки в обоих случаях способствует протеканию процесса и повышению выхода наночастиц. Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На типичных микрофотографиях, представленных на рисунке 1, видны графеноподобные объекты, причем для первого подхода размеры частиц достигают нескольких микрон (рис. 1 - а), тогда как предварительное термическое вспучивание тройного СИГ (второй подход) приводит к увеличению плоскостных размеров наночастиц до нескольких десятков микрон (рис. 1 - б). По данным электронной дифракции толщина таких частиц составляет от 1-3 до 7 атомарных слоев.

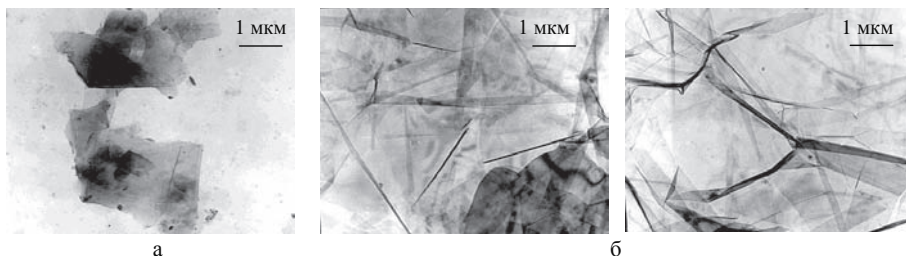


Рис. 1. Типичные ПЭМ микрофотографии графеноподобных наночастиц, полученных из тройных СИГ.

1. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mestechkin M.M., Mysyk R.D., Mochalin V.N. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2757-2760.

ДИАГНОСТИКА ИНТЕНСИВНЫХ ГАЗОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Роечко М.А., Коробейщиков Н.Г.

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: maxim.roenko@gmail.com

В настоящее время газовые кластеры представляют большой интерес, как для научных целей, так и для прикладных задач. Примерами прикладных задач могут служить ионно-кластерная полировка поверхностей, кластер-ион-ассистированное осаждение тонких пленок [1, 2]. Эти процессы позволяют модифицировать поверхности материалов с целью улучшения уже имеющихся характеристик или же придания новых свойств. Каждый из вышеперечисленных процессов требует максимальной интенсивности кластерного потока при одновременном контроле размеров кластеров в широких пределах (от 10^2 до 10^4 частиц на кластер).

На сегодняшний день существуют различные экспериментальные методы определения размеров кластеров. Их можно разделить на две группы: прямые (временнo-пространственная масс-спектрометрия, метод задерживающего потенциала и др.) и косвенные – методы, основанные на рассеянии кластерного пучка (на фоновом газе, скрещенном пучке), либо внешней среды на кластерном пучке (Рэлеевское рассеяние, дифракция электронов, дифракция рентгеновского излучения и др.) [3]. Общим для всех этих методов является то, что в них измеряется локальная плотность кластеров, что означает необходимость в высокочувствительной детектирующей аппаратуре. Также известны эмпирические зависимости [4, 5] для оценки размеров кластеров, но они апробированы только для отдельных газов и дают значительные погрешности, особенно при оценке кластеров больших размеров.

В данной работе описывается иной метод определения размеров кластеров из анализа поперечных профилей интенсивности кластерных пучков. В основе метода лежит измерение отношения полуширин профилей кластерной и мономерной составляющих потока. Полуширины кластерной и мономерной составляющих потока отличаются друг от друга вследствие различных значений скоростных соотношений для кластеров S_N и мономеров S_1 .

В проведенных экспериментах зарегистрированы поперечные профили интенсивности для различных газов (Ar , N_2 , CO_2), истекающих из конических сверхзвуковых сопел различной геометрии, при различных значениях давления торможения и расстояниях между соплом и скиммером. С использованием параметра подобия течений с конденсацией (параметр Хагены) проведено сравнение полученных средних размеров кластеров с данными эмпирических зависимостей, а также экспериментальными результатами других авторов. Сравнения показали удовлетворительное согласие результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (базовый проект НГУ № 2292) и Правительства РФ (проект № 14.Z50.31.0019).

1. *Yamada. I.* Materials Processing by Cluster Ion beams: History, Technology and Applications. London: CRS Press, 2015.
2. *Pauly H.* Atomic, Molecule and Cluster Beams. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
3. *Korobeishchikov N.G., Penkov O.I.* // Vacuum. 2016. Vol. 125. P. 205 - 208.
4. *Hagena. O.F.* // Rev. Sci. Instr. 1992. Vol. 63. P. 2374-2382.
5. *Buck U., Krohne. R.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. P. 5408 - 5415.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДАМИ «ЗЕЛеноЙ ХИМИИ»

Саломатина А.И.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: salomatina-a97@mail.ru

Разработка методов получения наночастиц благородных металлов является одним из интенсивно развивающихся направлений нанотехнологии. В частности, большое количество исследований посвящено наночастицам серебра, обладающих целым рядом уникальных физико-химических свойств. Материалы на их основе могут найти применение в электронике, катализе, медицине.

Главной задачей исследователей является изучение влияния различных параметров синтеза на морфологию, скорость роста наночастиц и их агрегативную устойчивость. К наиболее известным методам синтеза наночастиц серебра относятся боргидридный и цитратный метод (метод Туркевича). Цитратный метод представляется более предпочтительным для синтеза материалов для биологических применений по причине низкой токсичности используемых реагентов.

В данной работе рассмотрена возможность получения нанокластеров серебра, где восстановителем служит лимонная кислота. Основной сложностью синтеза наночастиц серебра является относительно высокая химическая активность и по этой причине склонность к росту и окислению. Преимуществом применения цитрат-ионов в качестве восстановителя является способность стабилизировать образующиеся наночастицы, препятствуя их дальнейшей агрегации.

В стандартной методике к 100мл 0,001н раствора лимонной кислоты, нагретому до 90 °С, при постоянно перемешивании добавляли 25 мл 0,001н раствора нитрата серебра. Реакционную смесь выдерживали при заданной температуре в течение 15 минут, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученные коллоидные растворы исследовали фотометрическим методом.

Образующиеся растворы коричневого цвета показывают единственный пик поглощения с длиной волны около 470 нм. Узкий максимум поглощения позволяет предположить, что образуются частицы с узким распределением по размерам. Синтезированные коллоидные растворы являются стабильными и сохраняются в течение нескольких недель.

Проведенные исследования показали, что на скорость роста, оптические и размерные характеристики наночастиц серебра оказывают влияние температура, время синтеза и концентрация восстановителя.

1. Крутяков Ю.А. и др. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.
2. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 7. С. 635-662.
3. Низамов Т.Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра // Дисс. канд. хим. наук. - МОСКВА. – 2014. 153 с.
4. Зимон А.Д., Вегера А.В. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА

Стаценко Т.Г.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tanusha131313@icloud.com

Появление у наночастиц необычных физических и химических свойств вследствие проявления «размерного эффекта» вызывает огромный интерес исследователей. Активно ведутся работы в области методов синтеза магнитных наноматериалов. Особое место среди материалов данного класса занимают наночастицы оксидов железа. Фундаментальными характеристиками любых наночастиц, в том числе и магнитных, являются их стехиометрия и фазовое состояние. Существуют различные способы получения магнитных наночастиц. В данной работе изучена возможность синтеза наночастиц оксида железа термическим разложением оксалата железа (II).

Прекурсор – оксалат железа получали при взаимодействии солей сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный лимонно-желтый осадок, осадок отделяли и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60 °С. Сухой порошок оксалата железа прокачивали при умеренной температуре от 150 до 200 °С, в защитной атмосфере углекислого газа. После того как лимонно-желтый порошок чернел, нагревание прекращали. Продукт прокаливания самовоспламеняется на воздухе с образованием порошка красного цвета. Исследование продукта сгорания проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM Phyuwe, полуконтактный метод) и качественного рентгенофазового анализа (ARL Xtra).

Согласно литературным данным, разложение оксалата железа (II) при умеренной температуре (около 200 °С) приводит к образованию пирофорных наночастиц железа. Резкое повышение скорости окисления частиц связано с огромной общей поверхностью соприкосновения с воздухом. Однако непосредственной причиной пирофорности является не только развитие общей поверхности, сколько искажение кристаллической решетки частиц по сравнению с устойчивой для соответствующего металла структурой.

Согласно полученным данным синтезированные частицы оксида железа представляют собой наночастицы пластинчатой формы длиной несколько сотен нанометров и высотой до 45 нм.

Таким образом, методом термического разложения оксалата железа синтезированы наночастицы Fe_3O_4 , которые могут найти применение в изготовлении металлических фильтров, катализаторов, мембран для топливных элементов, самосмазывающихся материалов и подшипников скольжения, пигментов в строительной отрасли, неорганических красителей, керамики, лаков или пластмасс.

1. Губин С. П. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 6. С. 539-574.
2. Rao V., Shashimohan A. L., Biswas A. B. Studies on the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *Journal of Materials Science*. 1974. Т. 9. № 3. С. 430-433.
3. Angermann A., Töpfer J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate // *Journal of Materials Science*. 2008. Т. 43. № 15. С. 5123-5130.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Страумал Е.А.^{1,2}, Малкова А.Н.^{1,2}, Сипягина Н.А.^{1,2}, Лермонтов С.А.^{1,2},
Баранчиков А.Е.^{1,3}, Иванов В.К.^{1,3}

¹*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: lenochka.chg@gmail.com

Аэрогели на основе оксида алюминия были получены сверхкритической сушкой в четырех растворителях различной химической природы (изопропиловый и метиловый спирты, диэтиловый и метил-трет-бутиловый эфиры). Были исследованы фазовые превращения и морфологические изменения во время термической обработки в диапазоне температур 20 – 1200°C. Полученные в метаноле аэрогели были идентифицированы как кристаллический метоксид гидроксида алюминия. Полученные в изопропанол аэрогели состояли из чистого оксида алюминия. В отличие от полученных в спиртах аэрогелей, полученные в эфирах аэрогели были рентгеноаморфны. Термообработка образцов приводит к их кристаллизации и рекристаллизации. После обработки при 1200°C все образцы аэрогелей состояли только из фазы α -Al₂O₃. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что природа используемого для сверхкритической сушки растворителя в значительной степени влияет на морфологию полученных аэрогелей. Тип сверхкритического растворителя влияет также на удельную площадь поверхности полученных аэрогелей и на ее изменение в процессе термообработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-29-10736.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сустава Г.А.¹, Радин М.А.¹, Слободов А.А.², Липин В.А.¹

¹Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sustebrother@mail.ru

К современным керамическим материалам предъявляются высокие эксплуатационные требования – по прочности, термостойкости, влагопоглощению и др. Характер фазовых превращений, протекающих при синтезе их из керамической массы, состав готового продукта определяют эти характеристики. Их детальное экспериментальное изучение в широком диапазоне температур, составов и различных условиях синтеза представляет собой во многом нерешенную сегодня задачу ввиду многофазности, высокой компонентности таких систем, сложности и взаимосвязанности протекающих при синтезе взаимодействий и превращений, широты области значений параметров состояния.

В ряде случаев корректным и достаточно эффективным оказывается применение методов термодинамического физико-химического моделирования [1-3]. Они обладают на сегодня рядом принципиальных преимуществ перед экспериментальным подходом, позволяя получать более детальную информацию обо всем комплексе взаимосвязанных фазовых и химических превращений, протекающих при синтезе керамических изделий.

Основным объектом исследования является керамическая масса заданного состава ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O-A}$ (где А – вакуум, воздух)) в интервале температур 290–2273 К в различных условиях синтеза (объем керамической массы, вакуум, воздух).

Равновесный фазовый и химический состав исследованных систем в изученных диапазонах составов и температур получен впервые и дает более детальное представление о фазовых и химических превращениях, чем имеющиеся экспериментальные данные.

Анализ существующих подходов показал, что наиболее разработанным подходом и комплексом методов, охватывающим все необходимые аспекты (постановка задачи, методы и информационные базы для ее решения, программно-компьютерные вопросы, вопросы физико-химического анализа и интерпретации результатов и др.), который и был взят за основу, является программно-информационный комплекс ASTICS. Данная методология позволяет наиболее полно подойти к решению всей фазово-химической задачи.

1. Качер Е.Б., Кремнёв Д.В., Мищенко Г.А., Радин М.А., Слободов А.А. Исследование и оптимизация состава и условий синтеза керамических изделий // Науч.-техн. Вестник СПбГУ ИТМО. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2006. Вып. 26. С. 373-377.

2. Слободов А.А., Кремнев Д.В., Мищенко А.В., Маруева Г.А., Качер Е.Б. Структура и требования к качеству термодинамического описания систем и баз термодинамических данных // Новые технологии и их применение. 2005. № 2. С. 48-53.

3. Slobodov A.A., Lipin V.A., Mischenko A.V., Radin M.A., Babkin V.S. Thermodynamic physicochemical ideology for research and optimization of systems and processes in chemical technology // XVI Int. Conf. "Chem. Thermod. in Russia (RCCT 2007)" and X Int. Conf. "Probl. Solvat. Complex Format. in Solut.": Abstr. - Ivanovo: Publ. Ivanovo, 2007. V.II. P.405-406.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Тузова Ю.В., Новогран А.И., Асеев В.А.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: july2006624@gmail.com

Одним из традиционных методов получения светодиодов белого свечения является использование комбинации синего светодиода на основе кристалла InGaN с зелено-желтым люминофором. Сегодня коммерческие люминофоры представляют собой мелкодисперсные порошки кристалла алюмо-иттриевого граната, активированного трехвалентным церием ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$). Для фиксации люминесцентного порошка на поверхности кристалла светодиода его смешивают с жидким полимером - оптическим силиконом, который выполняет роль буферного связующего материала, и такой композит «люминофор в полимере» наносят на поверхность светоизлучающего кристалла нитрида индия. В процессе эксплуатации композит «люминофор в полимере» подвергается длительному воздействию синего излучения кристалла нитрида индия, а также нагревается до значительных температур (более $150^\circ C$). В результате этого силикон изменяет свои свойства: появляются центры окраски, дефекты и деформация, которые снижают КПД светодиода. Еще одним из недостатков является высокий уровень рассеяния композита, которое возникает на границе раздела фаз полимер-кристалл, поскольку показатель преломления кристалла $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ составляет 1,83, а полимера 1,54 [1]. Высокое рассеяние ухудшает излучательные характеристики светодиода. Для решения указанной проблемы в работах [2],[3] и [4] были изучены различные связующие неорганические материалы, которые имеют высокую термическую устойчивость по сравнению с полимерными материалами.

Целью данной работы являлась разработка неорганического люминофора в стекле. Для этого производилась оптимизация состава стекла свинцово-силикатной системы $40SiO_2-20PbO-(40-x)PbF_2-xAlF_3$, $x = 25, 15, 10, 5, 0$, для обеспечения совпадения показателей преломления стекла и люминофора – 1,83, что позволяет уменьшить потери при отражении на границе раздела двух сред. Далее разрабатывалась технология получения композитов с различными соотношениями стекло – люминофор в составе. Были проведены рентгенофазовый и спектрально-люминесцентный анализы синтезированных образцов и измерены значения квантового выхода даваемого ими излучения. Максимальным полученное значение абсолютного квантового выхода составило 80%. Таким образом, исследование показало, что стекло может быть перспективной средой для создания люминофорного слоя в мощных белых светодиодах.

1. <http://www.silicone.jp/e/index.shtml>.

2. *Tanabe S., et c*, Glass ceramics for solid state lighting. 2006. Vol. 173.

3. *Fujita S., et c*, Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED // IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics. 2008. V. 14. № 5.

4. *Nishiura S., Tanabe S.* Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2008. V. 116. №. 1358.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И МЕТАНОЛА НА Rh/C И Pt-Rh/C КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

Одной из проблем анодных Pt/C катализаторов топливных элементов с протонпроводящей полимерной мембраной (ТПТЭ) является отравление катализаторов CO, который всегда содержится в водороде, полученным путем парового риформинга из легких углеводородов. CO необратимо адсорбируется на платине в широких пределах потенциалов, и удаляется с поверхности платины только путем окисления по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, через взаимодействие адсорбированных частиц CO и кислородсодержащих частиц. Однако адсорбция кислорода на платине начинается при достаточно высоких потенциалах – 0,6-0,8 В. Введение в состав Pt/C катализаторов металлов, обладающих лучшей по сравнению с Pt кислородадсорбирующей способностью, например родий, позволяет снизить и потенциал окисления адсорбированного CO.

В настоящей работе был получен ряд катализаторов состава Rh/C, Pt-Rh/C и Pt/C для синтеза которых был использован метод электрохимического диспергирования металлов [1]. Для синтеза Rh/C композиционного материала два электрода, выполненных из Rh фольги, помещали в электролизер с суспензией углеродного носителя в растворе щелочного электролита. На электроды подавали переменный импульсный ток частотой 50 Гц и плотностью 1 А/см². Под действием переменного тока происходило диспергирование родиевых электродов до наноразмерных частиц родия. По окончании синтеза полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. В дальнейшем полученный Rh/C композит был использован в качестве носителя для наночастиц платины, которые были получены также методом электрохимического диспергирования по методике, описанной в работе [1]. По окончании синтеза полученный Pt-Rh/C катализатор многократно промывали дистиллированной водой и сушили.

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что результатом диспергирования Pt и Rh электродов явилось образование индивидуальных наночастиц платины и родия. Размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера составил 6-10 нм. Установлено, что введение родия в состав Pt/C катализатора снижает перенапряжение окисления CO более чем на 100 мВ. Кроме того, окисление CO на Pt-Rh/C катализаторе протекает в более широкой области потенциалов по сравнению с Pt/C и Rh/C катализаторами. Также показано, что введение Rh в состав Pt/C катализатора позволяет увеличить плотность тока окисления метанола на анодном ходе кривой и снизить потенциал начала окисления спирта.

Таким образом, показана возможность получения Rh/C и PtRh/C каталитических материалов путем электрохимического диспергирования Pt и Rh электродов под действием переменного импульсного тока. Установлено, что введение Rh в состав Pt/C катализатора приводит к снижению перенапряжения окисления CO и метанола, что вероятно обусловлено бифункциональным механизмом окисления адсорбированных органических частиц на платине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078).

1. *Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Kudryavtsev Y.D., Dkhil B., Smirnova N.V. // Appl Catal A: General. 2012. Vol. 431–432. P. 120–125.*

АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ И КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Фараонов М.А.¹, Конарев Д.В.¹, Кузьмин А.В.², Хасанов С.С.², Любовская Р.Н.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: maksimfaraonov@yandex.ru

Функциональные соединения фталоцианинов металлов получают, в основном, при их окислении [1]. Теоретические работы предсказывают возможность существования металлической или даже сверхпроводимости в соединениях на основе восстановленных фталоцианинов [2]. Кроме того, большое внимание привлекают координационные соединения фталоцианинов. Однако методы синтеза таких соединений не развиты.

В этой работе нами развит метод получения кристаллов анион-радикальных солей и координационных комплексов фталоцианинов металлов [3,4].

Показано, что образование анион-радикалов фталоцианинов сопровождается восстановлением макроцикла, это сильно влияет на его структуру, а также оптические и магнитные свойства соединений. В анион-радикалах наблюдается чередование коротких и длинных связей C-N_{мин} из-за частичного нарушения ароматичности фталоцианинового лиганда. В солях появляются новые полосы поглощения в ближней ИК-области (930-1040 нм), тогда как Q-полосы и полосы Sore сильно сдвигаются в область больших энергий. Установлено, что центральный атом металла влияет на спектры ЭПР анион-радикалов фталоцианинов металлов [3].

Изучено влияние структуры исходного фталоцианина на упаковку макроциклов в анион-радикальных солях. Кроме того, получены и охарактеризованы анион-радикальные соли на основе производных фталоцианинов с акцепторными заместителями и расширенной π-системой.

Установлено, что в большинстве координационных соединений сохраняется заряд и спин на макроцикле, который играет роль анионного парамагнитного лиганда. Показано, что анион-радикал {Sn^{II}Pc(3-)}⁻ может замещать атом галогена координационных комплексах переходных металлов. В результате образуются формально нейтральные соединения, содержащие парамагнитный анион-радикал. В частности, получено соединение {Ph₃CpRu^{II}(CO)₂[Sn^{II}Pc(3-)]} с сильными антиферромагнитным взаимодействием между спинами ($J/k_B = -183$ K) [4].

Исследования частично выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00588 мол_а.

1. Inabe T., Tajima H. // Chemical Reviews. 2004. 104. P. 5503-5534.
2. Tosatti E., Fabrizio M., Tóbiš J., Santoro G. E. //Physical Review Letters. 2004. 93. P. 117002.
3. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Faraonov M.A et al. // Chemistry - A European Journal. 2015. 21. P. 1014-1028.
4. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Nakano Y., Faraonov M.A et al. //Inorganic Chemistry. 2016. 55. P. 1390–1402.

МАГНИТНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GaMnSb

Филатов А.А.¹, Таланцев А.Д.², Дмитриев А.И.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

Магнитные полупроводники – эффективная среда для создания спиновой поляризации носителей заряда. Однако величина косвенного обмена, поддерживающего спин-поляризованное состояние настолько мала, что соответствующие температуры Кюри значительно ниже комнатной (обычно ниже 110 К). Причина заключается в плохой растворимости примеси переходных металлов в полупроводниковой матрице и, как следствие, образовании различных кластеров вторичной фазы. Присутствие этих кластеров, зачастую ферромагнитных при комнатной температуре, обычно считалось вредным и приводило к различного рода ошибкам в интерпретации магнитных свойств таких материалов.

Недавно в тонких пленках GaMnSb, содержащих кластеры MnSb, обнаружен положительный эффект Холла при комнатной температуре, свидетельствующий о спиновой поляризации носителей заряда и чувствительности ее к намагниченности [1]. Ввиду того, что дальний магнитный порядок при комнатной температуре в образцах невозможен, авторы [1] интерпретировали наблюдаемый эффект как поляризацию носителей заряда, туннелирующих через барьер Шоттки MnSb-GaMnSb.

В настоящей работе с помощью СКВИД магнетометра проведены измерения временных зависимостей магнитного момента $M(t)$ тонких пленок GaMnSb, содержащих кластеры MnSb, в широком интервале температур и магнитных полей. Целью работы являлось установление влияния температуры и магнитного поля на релаксационную магнитную динамику образцов.

Установлено, что зависимости $M(t)$ спрямлялись в полулогарифмических координатах $M(\ln t)$. Угловой коэффициент прямых $M(\ln t)$ соответствует магнитной вязкости S . Исследованы температурные и полевые зависимости магнитной вязкости $S(T, H)$. Установлено, что характер зависимостей $S(T, H)$ определяется логнормальным распределением кластеров MnSb по размерам. Из зависимостей $S(T, H)$ определены средний диаметр кластеров ~ 55 нм и константа магнитной анизотропии $\sim 3.2 \cdot 10^4$ эрг/см³.

Авторы выражают благодарность Р.Б. Моргунову за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения. Работа поддержана Грантом Президента РФ МК-5754.2016.3.

1. Рьльков В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 4. С. 838-849.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ В ХОДЕ ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

Ходус К.С., Рыбалка С.Б.

Брянский государственный технический университет, Брянск, Россия

E-mail: kineticx@bk.ru

Для улучшения магнитных характеристик магнитотвердых сплавов используется так называемый HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), основанный на индуцированных водородом фазовых и структурных превращениях, позволяющий получать нанокристаллические порошки для постоянных магнитов [1]. В частности, индуцированное водородом прямое фазовое превращения (ПФП) в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ развивается в атмосфере водорода (~ 0.1 МПа, 600-900 °С) и исходный сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ распадается на фазы NdH_2 , $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2B [1]. Удаление водорода из распавшегося сплава приводит к обратному фазовому превращению (ОФП) с рекомбинацией распавшихся фаз в исходную $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазу. Все эксперименты были проведены на сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в соответствии с кинетическими данными [2], с использованием СЭМ JSM T300.

На рисунке 1а показано изображение микроструктуры исходного $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава. Как видно из Рис. 1а, микроструктура исходного $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава обладает типичной дендритной структурой с основной магнитотвердой фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (серые области на рис. 1а) обогащенной Nd межкристаллитной фазой (белые на рис. 1а). Рис. 1б показывает изображение микроструктуры, полученное после ПФП в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, проведенного в атмосфере водорода 0,1 МПа при 730°С в течение 115 минут в соответствии с кинетическими данными [2]. В этом случае распавшийся сплав состоит из следующих основных фаз: α -фазы железа (темные области на рис. 1б) и NdH_2 фазы (белые области на рис. 1б). Сравнение между микроструктурами распавшегося (рис. 1б) и исходного (рис. 1а) сплавов показывает, что микроструктура распавшегося сплава также имеет дендритный тип структуры. На рис. 1в показано изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после завершения ОФП (при 730°С, вакууме ~ 1 Па, 95 минут), которое обеспечивало полное завершение ОФП по данным [2].

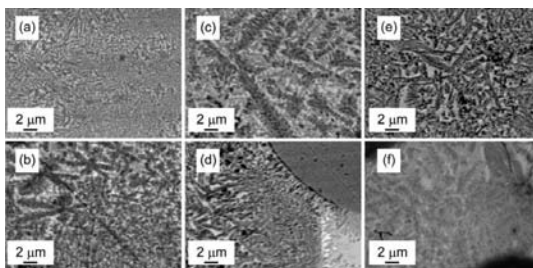


Рис. 1. (а) изображение во вторичных электронах исходного сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. (б) изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после ПФП (115 минут). (с) изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после 20% ОФП (4.25 минуты). (д) изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после 50% ОФП (10.0 минут). (е) изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после 80% ОФП (23.5 минут). (ф) изображение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сплава после 100% ОФП (95.0 минут).

Следовательно, проведение фазовых превращений в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в соответствии с кинетическими данными, предотвращает процессы аномального роста зерен основной магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и приводит к формированию изотропной нанокристаллической микроструктуры.

1. T. Takeshita, K. Morimoto. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 5040-5044.

2. S.B. Rybalka, V.A.Goltsov, V.A. Didus, D. Fruchart. // J. Alloys Comp. 2003. Vol. 356-357. P. 390-394.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЕЧЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Cu-Cr, Cu-Mo ПСЕВДОСПЛАВОВ

Шкодич Н.Ф.^{1,2}, Рогачев А.С.^{1,2}, Мукасян А.С.^{2,3}, Московских Д.О.²,
Кусков К.В.², Щукин А.С.¹, Хоменко Н.Ю.¹

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ», НИЦ
Конструкционных керамических наноматериалов, Москва, Россия*

³*Университет Нотр Дам, США*

E-mail: n.f.shkodich@mail.ru

Псевдосплавы на основе меди широко применяются в качестве материалов для электроконтактов и дугостойких электродов, благодаря уникальной совокупности физико-механических и электрических свойств [1]. В последнее время большое внимание уделяется композиционным материалам на основе Cu-Cr, Cu-Mo обладающими высокой износоустойчивостью, эрозионной стойкостью, слабой степенью привариваемости, что обуславливает большую надежность и срок службы в мощных электрических сетях и различных приборах [2,3]. Псевдосплавы на основе меди, выпускаемые промышленностью, обладают, как правило, крупнозернистой структурой с неоднородным распределением фаз исходных компонентов по размеру. Получение мелкозернистых медно-молибденовых, медно-хромовых псевдосплавов затруднено тем, что данные пары металлов не образуют соединений и твердых растворов, а области жидких растворов весьма ограничены [4].

Методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) были получены наноструктурированные порошки псевдосплавов из несмешивающихся между собой металлов Cu+Cr и Cu+Mo. Благодаря механическому сплавлению в течение 60 минут в шаровой планетарной мельнице "Активатор 2S" достигалось однородное распределение тугоплавких частиц Mo, Cr в пластичной матрице меди на субмикронном и наноуровне. Наноструктурированные порошки Cu-Cr, Cu-Mo консолидировались методом искрового плазменного спекания (ИПС) в интервале температур 700 °С-950 °С при давлении 50 МПа в течение 10 минут. В зависимости от условий получения псевдосплавов Cu-Cr, Cu-Mo исследованы их микроструктура, кристаллическая структура и свойства (плотность, твердость, удельное электросопротивление).

Показано, что сочетание методов ВЭМО и ИПС позволяет получать высокоплотные наноструктурированные консолидированные композиты Cu-Cr (99 %) и Cu-Mo (97 %), твердость которых составляет 5.2 ГПа и 3.88 ГПа соответственно. Удельное электрическое сопротивление для обоих составов имеет значения в пределах 6.1-9.6 мкОм*см, что делает их перспективными для использования в качестве электроконтактных материалов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.575.21.0046 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0046).

1. Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты. Интеллект, 2008. 560 с.
2. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. // J. Alloys Comp. 2014. V. 617. P. 39–46.
3. Aguilar C., Castro F., Martinez V., Guzman D., F. de las Cuevas, Lozada L., Vielma N. Structural study of nanocrystalline solid solution of Cu–Mo obtained by mechanical alloying // Materials Science and Engineering A. 2012. 548. P. 189–194.
4. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kasperzak L., Eds. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНА И ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ВОДОРОД

Шмыглева Л.В., Левченко А.В., Чуб А.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: shmygleval@mail.ru

В последнее время разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих водородных сенсоров стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики.

В качестве протон проводящей мембраны используют чаще всего либо хорошо проводящие кристаллические проводники типа гетерополисоединений (ГПС) [1].

К недостаткам ГПС относится легкость их дегидратации с потерей проводимости при повышенной (выше 40 °С) температуре или низкой влажности окружающей среды.

Недавно нами был обнаружен новый класс высокоэффективных протонных проводников - каликсаренсульфофосфорной кислоты [2, 3]. Существенным достоинством каликсаренсульфофосфорной кислоты также является их пластичность, позволяющая формировать сенсоры без введения в электролит непроводящих пластифицирующих добавок типа полиэтилена.

Целью работы было исследование влияния состава прессованного электролита на основе каликсаренсульфофосфорной кислоты и их композитов с 12-фосфорновольфрамовой кислотой на чувствительность, быстродействие, стабильность потенциометрического сенсора на водород и его толерантность по отношению к угарному газу.

Исследование композитной системы на основе каликсарена и ГПС в качестве прессованной

протонпроводящей мембраны в потенциометрических сенсорах на водород, показали их стабильность, работоспособность при естественных температурах и толерантность к СО при концентрациях до 200 ppm. Максимальную скорость релаксации во всем интервале концентраций водорода (0.01–2%) в воздухе показал композитный материал с концентрацией каликсарена около 27 об. % (рис. 1). Учитывая удачные механические свойства (пластичность) и более слабую зависимость проводимости от влажности и температуры система каликсарен–ГПС может быть перспективной для создания водородных сенсоров, в том числе при комнатных температурах и влажностях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-23-00218).

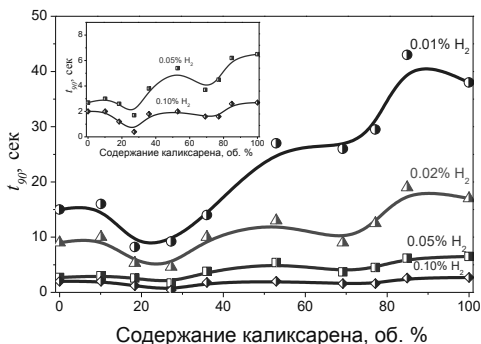


Рис. 1. Зависимость времени релаксации потенциала от состава прессованного электролита.

1. Park C.O., Fergus J.W., Miura N., Park J., Choi A. // Ionics 2009. V. 15. P. 261-284.
2. Shmygleva L.V., Pisareva A.V., Pisarev R.V., Ukshe A.E., Dobrovol'skii Yu.A. // Rus. J. Electrochem. 2013. V. 49. P. 801-806.
3. Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Ukshe A.E., Dobrovol'skii Yu.A. // Rus. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 468-472.

СТРУКТООБРАЗОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА, ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Щербань В.В.¹, Коровин А.Н.²

¹*Московский технологический университет, институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
E-mail: valentina-vladimirovna08@mail.ru

В органической электронике важным фактором, определяющим характеристики устройств, является структура тонких пленок проводящих полимеров. Одним из способов создания тонкопленочных структурированных покрытий является технология последовательного горизонтального переноса ленгмюровских монослоев с поверхности жидкой субфазы на твердые подложки (метод Ленгмюра-Шефера). Жесткоцепной полимер полианилин (ПАНИ) – один из наиболее многообещающих электропроводящих полимеров, который интенсивно изучается с момента открытия его полупроводниковых свойств. Обратимость резистивного переключения, обусловленная электрохимическими переходами между различными его формами, делает его перспективным для создания мемристинных устройств, являющихся перспективными компонентами аппаратных нейроморфных сетей.

В рамках данной работы были исследованы средне- и высокомолекулярные (10 и 100 кг/моль) ПАНИ как производства Aldrich, так и синтезированные по методикам [1, 2]. Нанесение на субфазу осуществляли в виде раствора эмеральдинового основания vN-метилпирролидон (НМП), а также в его смесь с толуолом, необходимым для улучшения растекания по жидкой субфазе. В качестве субфазы были использованы деминерализованная вода с pH 5.5 или 0.01 М водный раствор соляной кислоты с pH 2.0, термостатируемые при температурах 5, 10, 20 и 30 °С.

На поверхности воды ПАНИ находится в форме основания, в то время как при нанесении на поверхность водного раствора HCl происходил мгновенный переход ПАНИ в форму соли. Показано, что для формирования гомогенной пленки на жидкой субфазе необходимо применять технику нанесения раствора в одну точку на поверхности, поскольку в результате общепринятого нанесения по каплям происходит столкновение фронтов растекания соседних пленок. Получены изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала, а также микрофотографии под углом Брюстера при сжатии ленгмюровских пленок. Исследовано структурообразование пленок непосредственно на поверхности жидкой субфазы методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения (станция «Ленгмюр» КИСИ).

Тонкие пленки переносили на твердые подложки методом Ленгмюра-Шефера. Для этого монослой ПАНИ, сформированный на жидкой субфазе, сжимают подвижным барьером и удерживают при нужном значении поверхностного давления (10 мН/м). После этого осуществляют последовательный перенос монослоев на твердую подложку. Для полученных пленок исследованы электрофизические свойства.

Выражаю благодарность к.х.н. Ю.Н. Малаховой за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Президента РФ МК-5779.2015.3 и РФФИ 15-29-01324 офи_м.

1. *Stejskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) / Pure and Applied Chemistry. 2002. V. 74. P. 857–867.

2. *Mattes B.R., Goering R.M., Adams P.N., Zuccarello G.* Synthesis of polyaniline. PCT Patent 108465. 2005.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ М (M=Au, Ni, Cu, Cu/Au, Ni/Au), ОСАЖДЕННЫХ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Кротова И.Н.¹, Егоров А.В.¹, Чумакова Н.А.¹, Шилина М.И.¹, Чистяков А.В.², Арапова О.В.², Жарова П.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: msu.kinetics@mail.ru

Целью работы являлось установление особенностей структуры новых биметаллических композитов на основе наночастиц золота, легированных добавками переходных металлов. Для достижения поставленной цели с помощью ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) были получены композиты Cu/Au/Al₂O₃ (ПР/ИО) и Ni/Au/Al₂O₃, содержащие 0.2 вес.% Au и 0.1 вес. % Cu (Ni). Для сравнения были получены монометаллические аналоги биметаллических образцов: Au/Al₂O₃ (ИО), Cu/Al₂O₃ (ПР) и Ni/Al₂O₃ (ПР). Особенности строения нанесенных фаз в образцах были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Наиболее значимые результаты исследования приведены ниже.

Установлено, что в образце Au/Al₂O₃ золото находится в виде частиц со средним размером 10 нм. На поверхности Cu/Al₂O₃ в основном присутствуют частицы со средним размером 4 нм. Сходная картина наблюдается и для Ni/Al₂O₃ – средний размер частиц для этого образца составляет 3 нм. Введение меди или никеля в состав предшественника Au/Al₂O₃ приводит к селективному формированию биметаллических композиций Au-M (M=Ni, Cu). Согласно данным энергодисперсионного анализа, относительное содержание биметаллических композиций составляет 80-95 %. Дальнейшая прокатка таких композиций приводит к формированию биметаллических кластеров размером 5 нм.

Основным электронным состоянием золота в Au/Al₂O₃ является Au⁰. Основным электронным состоянием меди в Cu/Al₂O₃ является CuO. Основным электронным состоянием никеля в Ni/Al₂O₃ является NiO. В Cu/Au образце зафиксирован перенос электронов с Au на CuO, в результате чего атомы Au⁰ окисляются до Au_xO_y (0<x<1), а атомы CuO восстанавливаются до Cu₂O. Перенос электронов с золота на оксид никеля наблюдается и в Ni/Au композите.

Полученные данные указывают, на тот факт, что взаимодействие оксидов переходных металлов и золота в наноразмерном состоянии приводят к формированию биметаллических фаз, содержащих атомы катионного золота. В дальнейшем планируется изучить активность этих фаз в перспективных процессах конверсии этанола в углеводородные компоненты моторных топлив.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ НОВЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОЗОНИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫЕ ТОКСИЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Басиев А.А., Басиев А.Г., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: gavril42@yandex.ru

Применение экологически чистых окислителей водных растворов с концентрацией окисляемых примесей до 10 г/л экономически более оправдана с O_3 , чем автоклавной или пероксидной технологией, но практическое применение этого окислителя отличает от традиционных жидких и газообразных малое собственное время жизни, близкое времени процесса окисления им примесей до требуемой степени, ограниченное во времени производство и низкая эффективность его использования из газа в фазе растворения, что приводит к высокой доле его потерь в отходящих газах, повышению затрат на его производство, увеличению размеров и стоимость оборудования.

Ограниченное время жизни O_3 и условия его применения надо особенно учитывать при озонировании концентрированных примесей, когда требуемая доза достигается за много циклов прохода газа через раствор и эффективность его использования перед новым циклом озонирования требует его полной деструкции в процессе окисления. Присутствие O_3 в растворе в этой фазе процесса является причиной его выхода в отходящем газе. Это особенно важно, если требуется высокая степень окисления примесей и поэтому остаточное содержание в растворе O_3 используют как источник образования более активных окислителей – ОН радикалов, которые образуются путем диссоциации O_3 УФ облучением.

К таким растворам относятся концентрированные стоки нефтеперегонных заводов, спецпрачечных и особенно кубовые остатки АЭС, утилизацию которых затрудняет большое количество комплексообразователей, которые требуется практически полностью разрушить, чтобы выделить на микрофильтрах ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{59}Fe и др..

Но для таких концентрированных растворов УФ активация процесса окисления часто зависит от их оптической прозрачности, что требует проведения дополнительных исследований механизма и оптимизации режимов.

Цель работы – предложить эффективные методы наиболее полного использования озона в процессах окисления, исследовать механизмы их УФ активации, особенно в растворах не прозрачных для УФ излучения, а также предложить практические схемы эффективного использования озона и требования для оптимизации технологии, включая УФ облучение.

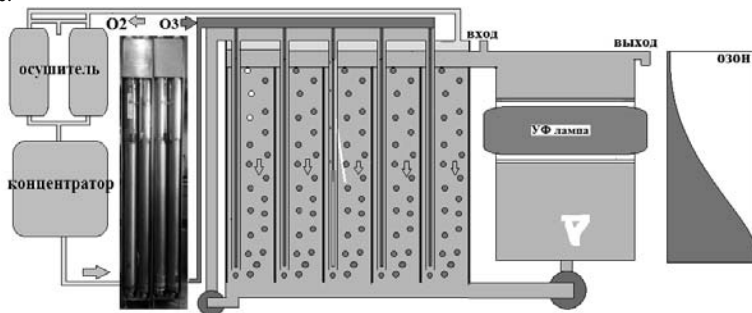


Схема озонирования концентрированных растворов

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРА АМИНОКИСЛОТЫ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННЫМ ДИАЛИЗОМ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Голева Е.А., Васильева В.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: vorobjeva_ea@mail.ru

Для очистки ароматических аминокислот в биотехнологии их необходимо отделять от остатков питательной среды после микробиологического синтеза, в частности проводить деминерализацию. Процесс извлечения электролита из раствора смеси с ароматической аминокислотой фенилаланином одностадийным вариантом стационарного нейтрализационного диализа не дает полного извлечения минеральных ионов. Возможность значительно увеличить эффективность разделения аминокислоты и минерального компонента дает многократное проведения процесса.

Экспериментальная часть работы была выполнена в проточном трехсекционном плоскокамерном диализаторе непрерывного действия. Исходный раствор (диализат) подавали в среднюю секцию аппарата снизу вверх со скоростью $4,5 \cdot 10^{-2}$ см/с с помощью перистальтического насоса, через смежную с катионообменной мембраной приёмную секцию в режиме противотока пропускали раствор кислоты (диффузат), смежную с анионообменной мембраной секцию – раствор щелочи со скоростью $5,8 \cdot 10^{-3}$ см/с. Использовали систему с рециркуляцией потока, в которой растворы после выхода из секций диализного аппарата попадают в накопительные ёмкости, откуда вновь возвращаются в секции диализатора. В качестве объектов исследования выбрали катионообменную МК-40П и анионообменную МА-40П мембраны в водородной и гидроксильной формах, соответственно, с геометрически неоднородными профилированными поверхностями. Для проведения рециркуляционного диализа выбраны смешанные растворы фенилаланина и хлорида натрия при различных соотношениях концентраций компонентов. Применение растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в диффузате исключает необходимость регенерации ионообменных мембран, так как выделение ионов электролита из смеси с аминокислотой протекает с одновременным переводом мембран в Н- и ОН-формы.

Селективный перенос катионов натрия происходит через катионообменную мембрану, хлорид-анионов – через анионообменную мембрану, а биполярные ионы фенилаланина остаются в растворе секции диализата из-за постоянного значения $pH=5,80-6,50$ вследствие переноса ионов водорода и гидроксила из секций диффузата. За первый цикл нейтрализационного диализа смешанного эквимолярного раствора фенилаланина и хлорида натрия извлечение ионов натрия составило 62,1% и хлорид-ионов 49,6% от исходного содержания минеральной соли. Далее раствор ретентата направляли на следующий цикл разделения. Степень извлечения ионов электролита за второй и последующие циклы была меньше предыдущих. Практически полное извлечение ионов электролита (99,9% ионов натрия и хлорид-ионов от содержания в смеси) достигается за 7 циклов. С уменьшением содержания электролита в растворе смеси с аминокислотой количество циклов для достижения практически полного извлечения минеральных ионов уменьшается.

Суммарные потери аминокислоты за счет диффузионного и осмотического переноса через ионообменные мембраны за семь циклов рециркуляционного нейтрализационного диализа эквимолярной смеси не превышали 10,5%.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СЕЛЕКТИВНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

Дмитрук А.С.^{1,3}, Никитин А.В.^{1,2}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: anitadmitruk@gmail.com

Одним из самых простых способов утилизации ПНГ, ежегодные объемы факельного сжигания которого исчисляются десятками млрд. куб. метров, является использование его в качестве топлива для выработки энергии, но на современных газопоршневых и газотурбинных установках подача неочищенного ПНГ в качестве топлива невозможна. Сначала необходимо удалить из него тяжелые компоненты, склонные к смоло- и сажеобразованию, а также обладающие низкой детонационной стойкостью. Для решения этой проблемы в лаборатории окисления углеводородов ИХФ РАН была предложена технология, основанная на селективном окислительном крекинге тяжелых компонентов ПНГ. Однако ранее данный процесс исследовался при атмосферном давлении, что существенно усложняло его технологическое оформление.

Целью данной работы было исследовать влияние давления на процесс окислительного крекинга легкигалканов C₂-C₄.

Исследования проводили в лабораторной установке проточного типа в кварцевом реакторе.

Увеличение давления смеси приводит к снижению температуры начала быстрого роста конверсии этана и кислорода и, соответственно, температуры их полного превращения. Однако эффект снижения температуры процесса с увеличением давления более 5 атм снижается.

Давление увеличивает скорость окислительного крекинга, но при этом слабо влияет на термические процессы, а селективность образования основных продуктов, таких как этилен, метан, СО, СО₂ и вода, в области глубокой конверсии алкана с увеличением давления практически не изменяется. Таким образом, повышение давления способствует увеличению конверсии реагентов, но оказывает слабое влияние на перераспределение углерода и кислорода между получаемыми продуктами. При этом максимальная конверсия реагентов достигается за более короткое время, что существенно увеличивает производительность проточного реактора.

Проведенный анализ чувствительности с использованием детальной кинетической модели, показал, что с ростом давления, при температурах 650-750 °С увеличивается вклад реакций с участием НО₂ радикала, в том числе и образование и распад перекиси водорода, что дает дополнительный маршрут разветвления в данной температурной области.

1. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н., Рахметов А.Н., Прошина А.Ю., Политенкова Г.Г. 2012. Селективный окислительный крекинг тяжелых компонентов попутного газа. Горение и взрыв. 5:116-119.
2. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. 2013. Газофазный окислительный крекинг этана в атмосфере азота. Кин. кат. 54(4): 401.
3. Магомедов Р. Н., Никитин А. В., Савченко В. И., Арутюнов В. С. 2014. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и СО газофазным окислительным крекингом легких алканов. Кин. кат. 55(5):584-593.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Коренков К.О., Шунина И.Г., Кнерельман Е.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: kge@icp.ac.ru, konstantinkorenkov@mail.ru

Окислительное карбонилирование метанола – один из самых распространенных в промышленности способов получения диметилкарбоната (ДМК). Диметилкарбонат широко используется в промышленности в качестве органического растворителя и реагента для синтеза алкил- и арилкарбонатов, которые находят применение в качестве синтетических смазочных материалов, растворителей, пластификаторов и др [1]. Это обуславливает необходимость изучения способов улучшения и оптимизации процесса синтеза ДМК.

Нами был приготовлен и исследован ряд катализаторов на основе хлорида меди (II), нанесенного на активированный уголь. Для определения количества осажденного активного вещества был использован метод спектрометрии в видимом диапазоне. Данный способ позволил охарактеризовать сорбционную способность угля по отношению к растворенной в этаноле соли меди (II) и точно определить количество осажденного активного компонента, а также время, за которое происходит максимальная адсорбция. Показано, что, существует предельная концентрация хлорида меди (II), выше которой дальнейшая адсорбция на носителе не происходит.

Методом низкотемпературной адсорбции азота были изучены поверхностные свойства и определены значения удельной поверхности и пористости катализаторов. Исходный уголь (марки АГ-3) обладает хорошо развитой поверхностью $S_{уд} = 858 \text{ м}^2/\text{г}$ и развитой пористой структурой (суммарный объем пор $V_{пор} = 0,53 \text{ см}^3/\text{г}$). Наблюдается узкое распределение по диаметру пор (до 6 нм) – микропоры и мелкие мезопоры.

При нанесении хлорида меди (II) на активированный уголь происходит заполнение пор носителя активным компонентом, что приводит к уменьшению значений удельной поверхности (до $566 \text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор, а также объема микропор. Увеличение концентрации хлорида меди (II) приводит к уменьшению величины удельной поверхности катализатора, так как активный компонент в большей степени заполняет поры носителя.

С использованием данных катализаторов были проведены реакции окислительного карбонилирования метанола [2]. В ходе реакции образуется целевой продукт - диметилкарбонат, а также диметоксиметан. Исследование состава смеси продуктов методом хромато-масс спектрометрии (ГХ-МС) подтвердило, что при массовой доле $\omega(\text{CuCl}_2) = 8\text{-}11\%$ от общего веса катализатора наблюдается максимальный выход ДМК. При низких концентрациях выход целевого продукта снижался из-за недостаточного количества активного компонента. При высоком содержании CuCl_2 снижение выхода ДМК связано с уменьшением значений удельной поверхности и суммарного объема пор катализатора.

Таким образом, проведен комплексный анализ медных катализаторов, охарактеризована зависимость выхода целевого продукта от количества активного компонента, удельной поверхности и способа приготовления катализатора.

1. M.S. Han, B.G.Lee, I. Suh, H.S. Kim, B.S. Ahn, S.I. Hong Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 170 (2001) 225–234.
2. U. Romano, R. Tesei, M. Massi Mauri, P. Rebora, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 396.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ВОЗДУШНО-АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Коваленко А.Э.¹, Мещерякова Е.А.², Киселева Е.А.³, Школьников Е.И.³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

²Московский энергетический институт, Москва, Россия

³Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: missishkatulka@yandex.ru

Металло-воздушные источники энергии на основе алюминия являются перспективными, поскольку они имеют высокую теоретическую удельную энергоёмкость (8.1 кВт*ч/кг алюминия), низкую стоимость, экологичны и безопасны. Эффективность работы воздушно-алюминиевых топливных элементов определяется активностями воздушного катода и алюминиевого анода. Плотность тока алюминиевого анода может достигать 1000 мА/см² в щелочном электролите при рабочей температуре 60°C, тогда как плотность тока газодиффузионного катода в несколько раз ниже (150-300 мА/см²), что ограничивает удельную мощность и рабочий ресурс воздушно-алюминиевых топливных элементов.

Использование в газодиффузионных катодах платиновых или серебряных катализаторов, обладающих хорошей каталитической активностью в реакции восстановления кислорода, ограничено высокой стоимостью самих катализаторов. Катализаторы на основе оксидов марганца, обладающие приемлемой стоимостью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и разложения перекиси водорода, однако обладают низкой химической и электрохимической стабильностью, связанной с восстановлением оксидов при рабочих потенциалах воздушного электрода. Высокоактивные катализаторы на основе N4-комплексов (фталоцианинов, тетразаануленов, порфиринов), активно разрабатываются нашим коллективом.

Перспективными катализаторами для газодиффузионных катода являются материалы на основе активированного угля, обладающие достаточной каталитической активностью, развитой пористой структурой, химической стабильностью, хорошей электрической проводимостью и низкой стоимостью. Основным недостатком газодиффузионного катода с угольным катализатором является низкая удельная мощность.

Исследовались поляризационные характеристики газодиффузионного катода, состоящего из двух слоев: активного, на котором осуществляется реакция восстановления кислорода, и жидкостнозапорного (газодиффузионного), предотвращающего сквозное промокание и обеспечивающего доступ кислорода к зоне реакции.

Активность воздушных катода можно существенно повысить путем увеличения каталитической активности активированного угля. Одним из способов повышения его активности является добавление небольшого количества катализатора. В нашей работе использовался катализатор на основе порфирина кобальта ТМФП Со 15% Vulcan XC-72.

Другое направление нашей работы – изучение различных способов формирования электродов (каландирование и напыление). Исследованию влияния катализатора и способа формирования активного слоя катода на электрохимическую активность газодиффузионных катода и увеличение их удельных характеристик посвящена настоящая работа.

Формировался активный слой катода двумя способами, вначале раскатывалась основа, а на неё напылялся каталитический слой (катализатор, нафийон, растворитель). При формировании газодиффузионного слоя катода использовался способ каландирования.

В результате исследований катода сформированного таким образом, с применением катализатора ТМФП Со 15% Vulcan XC-72, получилось достигнуть высоких удельных электрохимических характеристик.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРФЮМЕРНОГО ТЕРПИНЕОЛА ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА

Новоселов А.С., Семенычева Л.Л., Ильичев И.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

E-mail: snova1983@yandex.ru

В современных условиях развития отечественной науки и производства конкурентоспособность материалов при рассмотрении вопроса об импортозамещении является необходимым условием. В связи с этим разработка технологии получения высококачественного парфюмерного терпинеола из сульфатного скипидара, имеющих высокий коммерческий потенциал, является актуальной, востребованной и своевременной. Эффективная концепция глубокой переработки скипидара создана и апробирована для ряда товарных скипидарных продуктов: соснового масла, терпингидрата, скипидара-растворителя, *n*-ментadiенов, *n*-цимола и жидких политерпенов в диссертационной работе Радбиль А.Б. [1].

В данной работе разработка технологии стадий получения высококачественного соснового масла и парфюмерного терпинеола из сульфатного скипидара.

Получены сравнительные данные по обессериванию скипидара рядом методов с целью получения продукта с содержанием серы менее 100 ppm. Показана возможность использования для этих целей как каталитических методов с использованием высокопористых ячеистых катализаторов, так и химического окисления. На основании полученных данных выбран рациональный вариант для использования в технологии.

Оптимизирован синтез монотерпеновых спиртов гидратацией скипидара при катализе ортофосфорной кислотой, при этом оценено влияние концентрации катализатора, водного модуля, температуры и продолжительности гидратации на состав и количество получаемых продуктов, выбраны оптимальные условия синтеза терпинеолов с максимальным выходом. Кроме того, подобраны условия ректификации соснового масла-сырца после гидратации скипидара для получения высококачественного соснового масла с высоким содержанием терпинеолов.

Для получения парфюмерного терпинеола из соснового масла был использован метод противоточной кристаллизации, который широко используется для лабораторных целей и в промышленности для получения ценных продуктов высокой чистоты. Выделение парфюмерного терпинеола осуществляли на специальной установке, используя интервал температур от 0 до 30°C. Метод оказался эффективным и позволил получить парфюмерный терпинеол, содержащий 95-97% α -терпинеола и 2-3% γ -терпинеола. Температура плавления конечного продукта находится в интервале 31-33°C.

На основании полученных данных создана технологическая схема и пилотная установка получения высококачественного соснового масла и парфюмерного терпинеола из сульфатного скипидара. Проведены испытания новых продуктов: высококачественного соснового масла и α -терпинеола – как биоцидных препаратов в новых сферах, в частности, при консервации коллагена.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (задание №2014/134, соглашение от 27 августа 2013г. № 02.В.49.21.0003 и Договор №02.G25.31.0073) с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (проект RFMEFI59414X0005).

1. *Радбиль А.Б.* Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство : диссертация доктора технических наук – Красноярск, 2009.- 383 с.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЕМНОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ МАТРИЦЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Тимофеев К.А.^{1,2}, Шаповалова О.В.¹, Тарасов А.И.¹, Шиянова К.А.³

¹Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

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

³Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

E-mail: kirill.timofeev1993@gmail.com

Высокие капитальные затраты на стадию получения синтез-газа в процессах получения жидких химических продуктов и синтетических жидких топлив — главная проблема Газохимии, требующая поиска альтернативных методов получения синтез-газа. В настоящее время решением могут послужить матричные конверторы парциального окисления метана в синтез-газ, позволяющие работать в широком диапазоне топлив, а также не уступающие по производительности существующим процессам. Поскольку современные газохимические процессы работают преимущественно под давлением, то и процесс получения синтез-газа необходимо проводить в таких же или приближенных условиях — исходя из экономии средств на компримирование. Поэтому, в настоящей работе исследовалось влияние давления на процесс конверсии метановоздушных и обогащенных кислородом смесей.

В основе технологии получения синтез-газа матричной конверсией метана лежит процесс парциального окисления. В объемной матрице, изготовленной, как правило, из пористого материала, фронт пламени наблюдается на поверхности матрицы. Использование объемной 3D-конструкции горелки позволяет рекуперировать ИК-излучение, выделяющееся с поверхности матрицы, что дает возможность дополнительного прогрева свежей смеси, входящей во фронт пламени. Такая конструкция позволяет расширить концентрационные пределы горения метановоздушных смесей и работать при низком значении коэффициента избытка окислителя $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] \leq 0.5$.

Использование в качестве окислителя обогащенный кислородом воздух до 30% вместо чистого воздуха позволяет еще больше расширить концентрационные пределы горения, за счет уменьшения содержания балластного азота в смеси. Это приводит к увеличению температуры фронта пламени, что позволяет работать при еще меньшем коэффициенте избытка окислителя α .

1. Тарасов А.И., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А., Шиянова К.А., Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Антонюк С.Н. Матричная конверсия обогащенной метановоздушной смеси при повышенном давлении// сб.: Горение и взрыв. Выпуск 9. Под. ред. С.М.Фролова. ТОРУС ПРЕСС, М. 2016.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ PNP-Cr

Федоров Д.П.^{1,2}, Нифантьев И.Э.³, Злобинский Ю.И.², Иванюк А.В.⁴, Седов И.В.^{1,2}

¹*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

⁴*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Российская Федерация*

E-mail: dmitryfedorov2014@yandex.ru, isedov@icp.ac.ru, inif@org.chem.msu.ru

Гексен-1 широко используется для получения полиэтилена высокой плотности или линейного полиэтилена низкой плотности в качестве сомономера. В настоящее время привлекательным является создание технологии получения гексена-1 по реакции селективной тримеризации этилена. По сравнению с традиционными технологиями, этот процесс представляет интерес за счет высокого выхода целевого продукта и высокой селективности.

Селективность и каталитическая активность различных хроморганических катализаторов олигомеризации этилена в высшие α -олефины изучены подробно, но данные о кинетических закономерностях этих реакций практически не представлены. В литературе приводятся единичные кинетические данные, описывающие олигомеризацию этилена в присутствии каталитических систем, поэтому в нашей работе мы осуществили кинетическое моделирование указанной реакции с определением кинетических параметров элементарных стадий процесса и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Нами были рассмотрены два разных гипотетических механизма тримеризации. Первый механизм включал тримолекулярную реакцию на стадии образования металлоциклопентана. Во втором механизме эта стадия была разбита на две бимолекулярных реакции. Оба механизма включали стадии активации каталитической системы с образованием активных центров и дезактивации активных центров (обе реакции первого порядка по концентрации катализатора), для численного моделирования использовали метод Рунге-Кутты 4 порядка. Значения полученных с использованием указанных математических моделей констант показывают, что скорости образования металлоциклических промежуточных продуктов достаточно высоки по сравнению с константами скоростей реакций активации и дезактивации. Константа скорости образования металлоциклопентана имеет порядок 10^3 л·моль⁻¹·с⁻¹, константа скорости дезактивации – 10^{-2} л·моль⁻¹·с⁻¹. Относительное стандартное отклонение результатов моделирования и экспериментальных данных не превышает 4% для всех рассмотренных опытов.

АКТИВАЦИЯ РАДИКАЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ ЛЁГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРОДУКТАМИ БОГАТОГО ПЛАМЕНИ МЕТАНА

Шаповалова О.В.¹, Погосян Н.М.^{1,2}, Погосян М.Дж.³, Никитин А.В.¹, Арутюнов В.С.¹

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

² *Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Москва, Россия*

³ *Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван, Республика Армения*
E-mail: shapovalova@chph.ras.ru

Низшие олефины являются одним из наиболее востребованных продуктов нефтехимической промышленности. В связи с устойчивым ростом потребления олефинов необходимы надежные источники дешевого и доступного сырья для их получения и более эффективные технологии их производства.

В наших предыдущих работах [1] было показано образование значительного количества пропилена при совместном окислении этилена и метана. При этом выход пропилена быстро увеличивался по мере увеличения концентрации метана в смеси. Повышение выхода пропилена, скорее всего, происходит в результате взаимодействия образующихся при окислении метана метильных радикалов CH_3^\bullet с этиленом и последующих реакций:



Эти результаты показывают перспективность процессов сопряжённого газофазного окисления лёгких углеводородов, которые можно рассматривать, как потенциальный метод получения пропилена, а возможно и более тяжёлых олефинов и ряда других продуктов. Переход с дорогостоящей нефти на более дешёвое лёгкое газовое сырьё позволил бы существенно удешевить и быстро нарастить производство пропилена, обеспечив тем самым потребности рынка в этом базовом продукте.

Целью настоящей работы была демонстрация потенциальной возможности получения легких олефинов при некаталитической конверсии природного газа (метана) продуктами богатого метано-воздушного пламени.

В качестве источника тепла и радикалов для конверсии метана использовали матричную горелку плоского пламени. Она позволяет расширить пределы окисления метано-воздушных смесей и сделать возможным устойчивое горение богатых по топливу смесей [2].

Было экспериментально показано, что при введении дополнительного потока метана CH_4^* по мере его увеличения селективность образования этилена в продуктах реакции увеличивается почти в три раза. Также быстро растет селективность образования пропилена, который без дополнительного введения метана в продуктах горения не наблюдался. Симбатно увеличивается селективность образования этана и пропана, который также не наблюдается в продуктах без введения метана над матрицей. Кроме того, в продуктах реакции появляются следы бутилена.

Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Это открывает потенциальную возможность некаталитического газофазного получения этилена и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

1. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Химический журнал Армении. 2009. Т. 62. № 3-4. С. 316.
2. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1504.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В СИНТЕЗ-ГАЗ В СОСТАВНЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТРИЦАХ

Шиянова К.А.^{1,2}, Шаповалова О.В.², Тимофеев К.А.^{2,3}

¹ Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

³ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: shiyanovakseniya@mail.ru

Всё чаще в мире поднимается вопрос об эксплуатации малодобитных и низконапорных месторождений природного газа. Так как традиционные технологии переработки природного газа обладают высокими энерго- и капиталоемкими затратами, требуется создание альтернативных технологий [1].

Как одну из возможных альтернатив можно рассматривать процесс конверсии метана в матричных конверторах. В процессе используются «беспламенные» горелки инфракрасного излучения с плоской проницаемой матрицей. Горение осуществляется в тонком слое на поверхности матрицы, что обеспечивает более эффективное и качественное горение смеси. Из-за перехода значительной части тепловой энергии в матрицу из зоны пламени происходит рекуперация тепла, что приводит не только к увеличению КПД на 30%, но и к расширению пределов горения [2].

Целью работы являлось изучение зависимости состава продуктов и пределов горения от использования матриц разной проницаемости с распределительными решётками и теплоизоляционным материалом (рис.1).

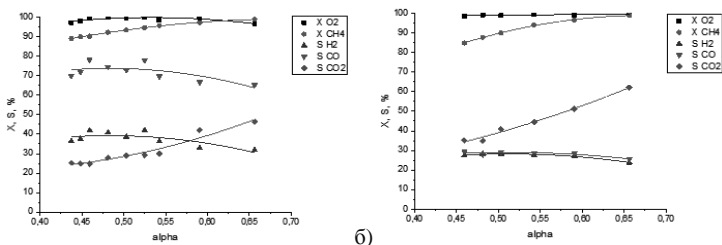


Рис.1 Зависимость конверсии кислорода и метана и селективности продуктов от коэффициента избытка окислителя α (расход метана постоянный -24мл/мин, удельная мощность 30 Вт/см²) для а) неметаллической матрицы; б) неметаллической матрицы с теплоизоляцией.

Безусловно, использование горелочных устройств матричного типа является одним из перспективных направлений для создания более экологичной и компактной технологии. Проведение конверсии метана в матричных конверторах позволит реабилитировать малодобитные и низконапорные месторождения и осуществлять переработку углеводородов разного состава.

Использование матричных конверторов позволяет управлять в достаточно широких пределах температурой пламени и составом продуктов горения, а также он значительно проще известных методов получения синтез-газа.

1. Арутонов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н.

Окислительная конверсия углеводородных газов в режиме поверхностного горения // Известия РАН. Серия химическая. 2013. № 7. С. 1504-1510.

2. Арутонов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки // Теоретические основы химической технологии. 2010. № 1. С. 21-30.

**НОВЫЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ.
АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА**

TAILORED CATHODE MATERIAL THROUGH DOMAIN ENGINEERING FOR FUTURE LI-ION BATTERIES

Lu J.¹, Lee K.S.¹, Lu L.^{1,2,*}

¹ *Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, Singapore*

² *National University of Singapore Suzhou Research Institute, China*

* *E-mail: luli@nus.edu.sg; mpeluli@nusri.cn*

In this work, we intensively investigated an old cathode material, spinel-structured LiM_2O_4 where M is/are transition metal(s), through morphological and electronic structure modification. Spinel-structured cathode has high voltage compared to rest of cathode and has excellent rate performance with 3D lithium diffusion pathway and it is inexpensive, stable and environmentally friendly. Although LiM_2O_4 suffers from its limited capacity above 3 V, doubled capacity can be obtained when it is cycled in a wider potential window of 2-5 V. However, in this case, Jahn-Teller distortion cannot be ignored and results in a fast capacity fade. The present study attempts to embed the layered Li_2MnO_3 with good cycling stability into the spinel structures to extend its capacity. The resultant composite crystallized in both a layered and spinel structure with nano-domain structure. When it is used as a cathode material for lithium-ion batteries, it exhibits superior cycle stability with a high capacity after some conditioning cycles and no Jahn-Teller distortion can be identified.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Бородако П.В., Попов И.М., Пасина М.Н., Варламова Н.И.

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия
E-mail: borra@ciam.ru

Приведены результаты отечественных разработок в области создания технологий синтетических жидких углеводородных топлив (СЖТ) для авиационных ГТД из альтернативного сырья (угля, природного газа и биосырья).

Исследования проводились по инициативе ЦИАМ им. П.И. Баранова совместно с ИГИ, Центром исследований и разработок (ЦИР-РН) и МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Опытные образцы синтетических реактивных топлив разрабатывались по Техническим требованиям ЦИАМ, которые предусматривают соответствие синтезированного топлива по физико-химическим и эксплуатационным свойствам реактивному топливу РТ (ГОСТ 10227-86).

Исследования физико-химических и эксплуатационных свойств опытных образцов СЖТ, проведенные в ЦИАМ, показали, что:

- из продуктов ожигения угля по опытной технологии ИГИ с применением совокупности различных гидрогенизационных процессов (гидроочистки, гидроизомеризации и гидрирования ароматических углеводородов) могут быть получены реактивные топлива марок ТС-1, РТ (ГОСТ 10227-86);

- опытные образцы СЖТ, полученные по разработанному Центром ЦИР-РН лабораторному регламенту, базирующемуся на опыте применения передовой зарубежной технологии глубокой переработки природного газа в жидкие продукты (GTL) и применении разработанных в Центре ЦИР-РН оригинальных катализаторов, с введением в них антиокислительной присадки Агидол-1 и противоизносной присадки «Дистиллированные нефтяные кислоты», могут рассматриваться как аналоги вырабатываемого из нефти реактивного топлива РТ;

- опытный образец СЖТ, полученный по разработанной МИТХТ им. М.В. Ломоносова технологии получения СЖТ конверсией биоэтанола, как продукта переработки биомассы, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к топливу РТ (ГОСТ 10227-86), за исключением показателя «Температура вспышки».

Основываясь на полученных результатах по физико-химическим и эксплуатационным показателям опытных образцов СЖТ, показано, что реактивное топливо, синтезированное на основе разработанных технологий с введением в него антиокислительной и противоизносной присадок, возможно применять в авиатехнике с газотурбинными двигателями как индивидуально, так и в смеси с товарными реактивными топливами из нефтяного сырья.

Разработанные лабораторные регламенты изготовления опытных образцов синтетического реактивного топлива могут быть взяты за основу для разработки технологий промышленного производства синтетического реактивного топлива из угля, природного газа, биоэтанола.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -40°C ДО $+80^{\circ}\text{C}$

Буряковская О.А., Рыжкова С.С., Власкин М.С.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: osminojishe@yandex.ru

Для обеспечения протекания реакции окисления алюминия с выделением тепла и водорода на сегодняшний день используют, главным образом, растворы щелочей, кислот, а также различные способы активации алюминия: изготовление порошка алюминия, активированного NaCl [1]; использование порошков кремния, графита, висмута, хлорида натрия в качестве активационных добавок [2]; использование TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MoO_3 , Bi_2O_3 , CuO ; амальгамирование алюминия растворами солей ртути [3]; активация галламидами Ga–In–Sn–Zn и Ga–In [4, 5]; использование активаторов на основе лития [6]. При понижении температуры сильно снижается скорость протекания реакции, в особенности для неактивированного алюминия. Тем не менее, ряд водных растворов солевых композиций может быть использован для инициирования реакции окисления даже вторичного неактивированного алюминия при отрицательных температурах; на основе предложенных способов обеспечения протекания реакции может быть создан генератор.

Целью настоящего исследования является определение наиболее перспективных морозостойчивых солевых композиций, обеспечивающих инициирование реакции окисления алюминия с выделением тепла и водорода при низких температурах, а также исследование влияния температуры и концентрации компонентов раствора на скорость реакции для оптимизации режима работы планируемого генератора водорода.

Измерения охватывали диапазон температур от -40°C до $+80^{\circ}\text{C}$; в экспериментах был исследован алюминий в виде порошка, механохимически активированного составом Ga–In–Zn в соотношении 60:20:20 соответственно, алюминий технической чистоты (99,96 %) в виде гранул, а также квадратные образцы вторичного алюминия (фрагменты алюминиевых банок) размером 1x1 см с предварительно удаленным пищевым покрытием. В качестве окислителя были исследованы водные растворы щелочей (KOH, NaOH), раствор кислоты $\text{HCl} + \text{CuCl}_2$, а также растворы солей и солевых композиций: FeCl_3 , CaCl_2 , ZnCl_2 , $\text{NaCl} + \text{CuCl}_2$, $\text{CaCl}_2 + \text{CuCl}_2$, $\text{AlCl}_3 + \text{CuCl}_2$, $\text{CaCl} + \text{CuCl}_2$, $\text{LiCl} + \text{CuCl}_2$.

Для водных растворов солевых композиций помимо основной реакции с выделением водорода $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ параллельно протекала реакция $2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{AlCl}_3$, которая обеспечивала локальный разогрев поверхности алюминия, что способствовало инициированию основной реакции, значительно более интенсивной по сравнению с реакцией в солевых растворах без добавления CuCl_2 . Наилучшие результаты при -40°C были получены для активированного порошка алюминия (массой 0,25 г) в растворе KOH (49 мл за 180 мин.) и для неактивированного алюминия (2,5 г) в растворах $\text{HCl} + \text{CuCl}_2$ (870 мл за 180 мин.), $\text{AlCl}_3 + \text{CuCl}_2$ (180 мл за 180 мин.) и $\text{NaCl} + \text{CuCl}_2$ (370 мл за 180 мин.).

1. Alinejad B., Mahmoodi K. // *Int J Hydrogen Energy*. 2009. V.34. P. 7934–7938.
2. Alinejad B., Mahmoodi K. // *Int J Hydrogen Energy*. 2010. V.35. P. 5227–5232.
3. Huang X., Gao T, Pan X., Wei D., Qin L., Huang Yu. // *J Power Sources*. 2013. V.229. P.133–140.
4. Parmuzina A.V., Kraychenko O.V. // *Int J Hydrogen Energy*. 2008. V.33. P. 3073–3076.
5. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. // *Int J Hydrogen Energy*. 2012. V.37. P.16382–16387.
6. Rosenband V., Gany A. // *Int J Hydrogen Energy*. 2010. V.35. P.10898–10904..

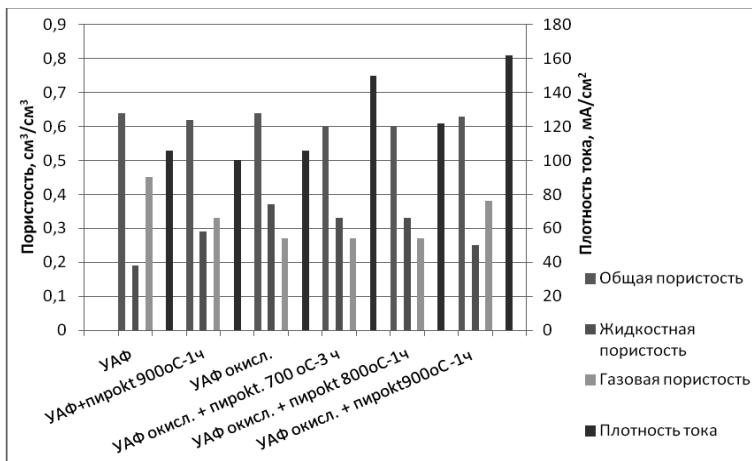
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГАЗОДИФфуЗИОННОГО ВОЗДУШНОГО КАТОДА

Герасимов Н.В., Клейменов Б.В., Илюхина А.В., Захарова Н.А.
Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
E-mail: highs1994@mail.ru

Для использования в автономных мобильных устройствах перспективными являются воздушно-алюминиевые источники энергии, благодаря высокой, практически реализуемой удельной энергоемкости (270-300 Вт•ч/кг), низкой стоимости, экологичности и безопасности в эксплуатации. Эффективность работы воздушно-алюминиевого элемента, определяется активностью газодиффузионного воздушного катода, ограничивающего мощность и ресурс.

На воздушном катоде в процессе разряда элемента происходит восстановление кислорода воздуха в присутствии катализатора. Наиболее активными катализаторами являются металлы платиновой группы, а также пирокатализаторы на основе N₄-металлоорганических комплексов, однако они дороги. Наиболее приемлемым катализатором с точки зрения стоимости является активированный уголь, обладающий к тому же легко регулируемой пористой структурой, химической стабильностью и хорошей электропроводностью. Незначительную стоимость и высокой каталитической активностью обладает также пирокатализатор, изготовленный пиролизом при 900°C катализатора, синтезированного на углеродном носителе из смеси солей железа и кобальта в присутствии диэтиламина.

Исследованию влияния предподготовки углеродного носителя (окисления на воздухе активированного угля УАФ при 350°C в течении 3ч) и последующего изготовления на его основе пирокатализатора на гидрофильно-гидрофобные свойства и поляризационные характеристики двухслойных газодиффузионных катодов при 60°C посвящена настоящая работа.



Показано, что окисление угля УАФ ведет к увеличению жидкостной пористости не сказываясь на активности катода. Активность катодов изготовленных из пирокатализатора на основе окисленного УАФ выше активности катодов на основе неокисленного угля. Наибольшей активностью обладают катоды с катализатором пиролизированным при 900 °С в течении 1 ч.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Евщик Е.Ю.¹, Новиков Д.В.^{1,2}, Нефёдкин С.И.³, Добровольский Ю.А.¹

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

² *Филиал института энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³ *Московский энергетический институт, Москва, Россия*

E-mail: liza@icp.ac.ru

Методом магнетронного напыления кремния на медную фольгу в среде плазмообразующего газа аргона получены наноструктурированные тонкопленочные кремниевые аноды с толщиной пленки от 54 до 2000 нм. Методами РФА, СЭМ, ПЭМ подтверждена их нанокристаллическая структура. Исследование электродов с различной толщиной пленок кремния в гальваностатическом режиме заряда-разряда выявило, что оптимальной является толщина порядка 1000 нм, что обусловлено в первую очередь особенностями развитой структуры пленки кремния. Обратимая емкость полученных электродов к 50 циклам достигает значений порядка 1330 мАч/г.

Исследовано влияние потенциостатической выдержки при $E = 2.0$ В и релаксации после анодного полцикла на электрохимические характеристики тонкопленочных кремниевых анодов. Показано, что выдерживание ячейки после каждого цикла разряда при 2.0 В способствует наиболее полной экстракции лития, в результате чего кулоновская эффективность в ходе циклирования поддерживается на одном уровне ближе к 90%.

Проведен сравнительный анализ стабильности емкостных характеристик тонкопленочных кремниевых анодов с толщиной пленки 1000 нм, напылённых при разном давлении: от 0.5 до 4 Па. Образцы, полученные при минимальном давлении, обладают наименьшей стабильностью: к 50 циклу сохраняется всего 16% от первоначальной ёмкости в 1200 мАч/г. Максимальные значения разрядной ёмкости порядка 3000 мАч/г на 30 цикле получены для образцов, напылённых при 1.5 Па.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки России, соглашение от 26.08.2014 №14.604.21.0125 (уникальный идентификатор: RFMEFI60414X0125).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАЗНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Журилова М.А.^{1,2}, Киселева Е.А.², Кочанова С.А.², Школьников Е.И.²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный, Россия

²Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
E-mail: mzhurilova@mail.ru

Двойнослойные суперконденсаторы (СК) активно исследуются и разрабатываются во всем мире благодаря своим высоким мощностным характеристикам и потенциально высокой ресурсной стабильности (до 1 млн и более циклов заряд-разряд). Наибольшее распространение имеют СК с органическим электролитом и с электродами из активированных углей (АУ). Основные достоинства АУ: высокая химическая стабильность, достаточная электрическая проводимость, и высокая удельная поверхность (свыше 1000 м²/г)[1].

Распространены электролиты на основе органических солей в органических растворителях типа пропиленкарбоната или ацетонитрила, а также их комбинаций [2]. При этом ацетонитрил и пропиленкарбонат имеют меньшее напряжение разложения, но более высокую проводимость и меньшую вязкость, что ведет к снижению удельных энергетических характеристик, но и к повышению удельной мощности [3]. Тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле обладает достаточно высокой проводимостью (даже при -40 °С) и имеет относительно широкое электрохимическое окно (до 2.7 В).

В данной работе использовался уголь, разработанный в ОИВТ РАН. Сырье активировали водным раствором NaOH (50 вес.%). Массовое отношение исходного карбонизованного материала к активатору варьировали в пределах 1:1.5-2. Полученную смесь подвергали активации при температурах 600-850 °С продолжительностью 120 мин.

СК был изготовлен из двух пористых углеродных электродов (толщиной 150-400 мкм), методом каландрирования, разделенных сепаратором. В качестве токосъема использовались пластинки терморасширенного графита (150 мкм).

В работе мы сравнили характеристики СК с электролитом тетраэтиламмония тетрафторбората, растворенный в ацетонитриле и в пропиленкарбонате.

Вывод: Провели ускоренные циклические испытания углеродных электродов СК на Elins-150S с двумя органическими электролитами. В результате исследований выяснилось, что при работе СК с органическим электролитом (тетраэтиламмонием тетрафторборатом), растворенным в ацетонитриле - напряжение саморазряда 2.7 В, причем характеристики ухудшаются раньше, чем в пропиленкарбонате. При испытаниях СК с электролитом растворенным в пропиленкарбонате напряжение саморазряда 3.7 В, причем, он более ресурсно стабилен, в отличие от электролита в ацетонитриле.

1. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. // Электрохимические конденсаторы. Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1. №4. С.14-28
2. Holbrey J.D., Tham F.S., Reed C.A. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122 (14). P. 7264–7272.
3. Kurzweil P., Chwistek M. // Journal of Power Sources. 2008. V. 176. P. 555–567

СИНТЕЗ КУПРАТА $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ С АНИОН-ДЕФИЦИТНОЙ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ

Жучков Д.П.¹, Колчина Л.М.¹, Лысков Н.В.², Мазо Г.Н.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: ensgar@mail.ru

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками электроэнергии благодаря высокой эффективности преобразования топлива в электричество, экологичности, а также возможности использования различных видов топлива. В настоящее время одной из основных задач в области развития ТОТЭ является снижение их рабочей температуры до 500-750°C, что позволит увеличить срок службы ТОТЭ за счет снижения деградации его компонент и использовать более дешевые коммутационные материалы. Достижение данной цели возможно при использовании новых катодных материалов. В качестве потенциальных катодных материалов могут рассматриваться купраты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{LnCuO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) с анион-дефицитной перовскитной структурой, допированные щелочноземельными металлами. Соединения такого типа исследовались в связи с поиском высокотемпературных сверхпроводников. Целью данной работы является синтез купрата состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $x=0.2$) и исследование его высокотемпературных физико-химических свойств.

В ходе работы купрат $\text{Ln}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$) был синтезирован твердофазным методом. В качестве исходных веществ использовали CuO , BaCO_3 , La_2O_3 , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной воды. Исходные вещества, взятые в стехиометрических соотношениях, отжигали на воздухе при 950°C в течение 24 часов. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показал, что образец $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ является однофазным и имеет структуру, в которой медь находится в пяти- и шестикоординационном окружении. Содержание кислорода в образце было определено при помощи метода йодометрического титрования. Установлено, что точный состав образца соответствует формуле $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{12,70\pm 0.02}$. Методом дилатометрии были определены величины коэффициентов термического расширения, которые составляют $15.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100 – 650°C) и $16.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (650 – 900°C). Электропроводность образца $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ была исследована черырехконтактным методом на постоянном токе в температурном интервале 100 – 900°C. Было установлено, что купрат указанного состава обладает металлическим типом проводимости, и электропроводность составляет 300 – 200 См/см (600 – 800°C). Было проведено исследование реакционной способности $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ по отношению к твердому электролиту GDC. Фазовый анализ, проведенный после отжига смеси порошков $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ и GDC при температуре 800 °C в течение 35 часов, показал, что новые фазы не образуются. Исследование электрокаталитической активности $\text{Ln}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ в реакции восстановления кислорода проводили с использованием симметричных ячеек конфигурации $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}/\text{GDC}/\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ методом импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №16-38-00299 и №14-08-01260), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА УВЕЛИЧЕНИЕ УДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ КАТОДОВ

Захарова Н.А., Илюхина А.В., Клейменов Б.В., Герасимов Н.В.
Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
E-mail: n.zakharova@phystech.edu

Металло-воздушные источники энергии на основе алюминия являются перспективными, поскольку они имеют высокую теоретическую и практически реализуемую удельную энергоемкость (250-400 Вт·ч/кг), низкую стоимость, они экологичны и безопасны. Эффективность работы воздушно-алюминиевых элементов определяется активностями воздушного катода и алюминиевого анода. При разряде воздушно-алюминиевых элементов со щелочным электролитом при рабочей температуре 60°C плотность тока на алюминиевом аноде может достигать 1000 мА/см², тогда как плотность тока на газодиффузионном воздушном катоде в несколько раз ниже (150-300 мА/см²), что ограничивает удельную мощность и рабочий ресурс воздушно-алюминиевых топливных элементов.

В данной работе исследуются различные способы увеличения каталитической активности активированных углей при восстановлении кислорода на газодиффузионных воздушных катодах. Одним из способов является дополнительная обработка активированного угля УАФ аммиаком с целью насыщения поверхности углерода азотсодержащими функциональными группами. Другим способом является синтез на обработанном аммиаком угле азотсодержащего катализатора на основе этилендиамина и солей металлов переходной группы (Co, Fe), с последующим пиролизом полученного продукта. Воздушные электроды, изготовленные из пиролизованного при 800°C в течение 1 часа азотсодержащего катализатора, синтезированного на дополнительно обработанном в атмосфере аммиака при 350 °C в течение 3 часов угле, обладают лучшими поляризационными характеристиками (рис.1, кривая 3), чем электроды из активированного угля, обработанного аммиаком (кривая 2) и необработанного активированного угля УАФ (кривая 1).

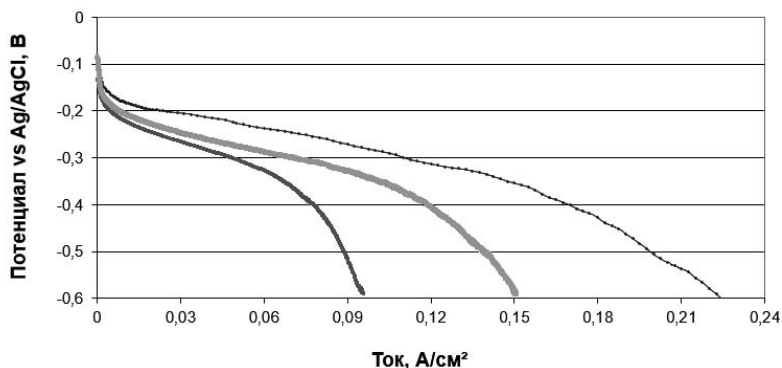


Рис.1 Поляризационные кривые воздушных катодов из: 1 - необработанного угля УАФ; 2 - УАФ, обработанного аммиаком; 3 - УАФ, обработанного аммиаком с синтезированным и пиролизированным при 800°C азотсодержащим катализатором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в организации-исполнителе (получателе субсидии) – ОИВТ РАН (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0152, идентификатор RFMEFI6414X0152)

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ ДЛЯ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Карташова Н.В.^{1,2}, Бельмесов А.А.¹, Герасимова Е.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

E-mail: 776655998811@rambler.ru

Топливный элемент(ТЭ) – электрохимический источник тока. В настоящее время ТЭ имеют широкое применение в различных устройствах. На сегодняшний день наиболее распространёнными являются низкотемпературные водородо-воздушные топливные элементы. Но существует проблема хранения и получения водорода. Существует альтернативное топливо – это спирты, например, метанол. Хранить метанол гораздо проще, чем водород, поскольку нет необходимости поддерживать высокое давление, так как он при нормальных условиях является жидкостью. Энергетическая емкость у метанола выше, чем в таком же объеме сильно сжатого водорода. Таким образом, перспективным является использование метанола в качестве топлива. Основным электрокатализатором окисления в ТЭ является платина. Использование ее для электроокисления метанола приводит к отравлению активной поверхности продуктами частичного окисления метанола, в частности на ней адсорбируются СО[1]. Для повышения толерантности электрокатализаторов их допируют различными переходными металлами, например рутением. А как носитель можно использовать диоксид титана для увеличения проводимости катализаторов. Поэтому была поставлена цель: разработать катализаторы (Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂) для процессов электроокисления метанола для дальнейшего использования в ТЭ[2].

Синтезированные катализаторы Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и БЭТ. Исследована удельная электрохимически активная поверхность платины на катализаторах по десорбции монооксида углерода и водорода, которая лежит в пределах 20 – 41 м²/г. Электрокатализаторы Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ более толерантны к СО, что подтверждается смещением пиков окисления СО в катодную область на 300-450 мВ по сравнению с Pt/C катализатором. Для исследования процессов электроокисления метанола катализаторы исследованы с помощью метода циклической вольтамперограммы. Максимальный ток в два раза выше, чем на коммерческих катализаторах, а потенциалы начала окисления совпадают в пределах погрешности. При сравнении с коммерческим катализатором при потенциостатическом режиме на устойчивость к отравлению СО за два часа синтезированный катализатор имел ток 13 мкА/см², а Pt/C 0 мкА/см². Таким образом, были получены катализаторы Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ более толерантны к отравлению СО в процессах электроокисления метанола и более эффективны при использовании в качестве электрокатализаторов анодных процессов в топливных элементах.

1. Gavriov A. N., Savinova E. R., Simonov P. A., Zaikovskii V. I., Cherepanova S. V., Tsirlina G. A., Parmon V. N. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. P. 5476-5489.
2. Фролова Л.А., Добровольский Ю.А.// Известия Академии наук. Серия химическая.- 2011.- №6.-С. 1076 - 1087.

МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В Li-ВОЗДУШНЫХ БАТАРЕЯХ

Кисленко С.А.¹, Павлов С.В.^{1,2}

¹*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

E-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Работа посвящена молекулярно-динамическому (МД) моделированию влияния морфологии углеродного катода на структуру межфазной границы электрод/электролит и кинетику катодной реакции восстановления кислорода с целью поиска путей повышения эффективности Li-воздушных систем. Рассмотрены апротонные растворители в контакте с несколькими модельными углеродными поверхностями: 1) нанотрубка малого диаметра ~0.5 нм; 2) графит с разной ориентацией относительно поверхности (базальные плоскости параллельны либо перпендикулярны поверхности); 3) нанополоска графена. Показано, что тип поверхности существенно влияет на структуру межфазной границы электрод/электролит и профили свободной энергии ключевых реагентов Li^+ и O_2 . Т.о., изменение морфологии катода позволяет управлять распределением реагентов Li^+ и O_2 в приэлектродной области и кинетикой реакции восстановления кислорода. Найдено, что на краю графена свободная энергия ионов Li^+ ниже, а скорость адсорбции выше, чем вблизи плоскости графена, что может объяснять повышенное образование продуктов реакции на краях графенов при разрядке Li-воздушных батарей [1].

Работа выполнена за счет средств гранта Президента Российской Федерации № МК-7873.2016.3.

1. *Yongliang Li, Jiajun Wang, Xifei Li, Dongsheng Geng, Ruying Li, Xueling Sun // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9438–9440.*

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Михалев А.И.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия
E-mail: artem.mikhalev.92@mail.ru

Ионная имплантация - новый метод совершенствования поверхностных свойств материалов. Основным принципом является внедрение ускоренных ионов имплантируемого вещества в подложку ведущее к изменению приповерхностной структуры повышающему коррозионную стойкость и упрочняющему поверхность.. Данный метод сравнительно не трудоемкий и недорогой, экологичный, ввиду отсутствия каких-либо химических реагентов, является перспективным для получения электрокатализаторов для топливных элементов, так как, с помощью этого метода можно получать сплавы различных металлов, которые невозможно получить каким-либо другим известным на сегодняшний день способом. Рисунок 1 наглядно демонстрирует физику процесса.

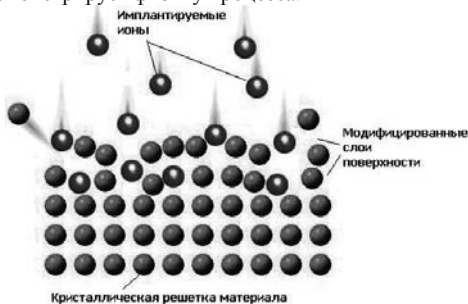


Рисунок 1. Изображение процесса ионной имплантации.

Еще один метод, который успешно применяется в создании электрокатализаторов - магнетронное напыление тонких пленок на подложку. Главным отличием от вышеописанного метода является то, что атомы вещества не проникают вглубь поверхностного слоя подложки, а наносятся на ее поверхность, образуя тонкую пленку, размеры которой можно контролировать. Наиболее перспективны для применения в мембранно-электродных блоках топливных элементов титановые электроды, имплантированные повышающими их электрохимические характеристики элементами.

Результаты, полученные в ходе ресурсных испытаний, доказывают эффективность этих двух методик. Было исследовано большое количество образцов, полученных при разных режимах напыления и имплантации, использовании разных подложек и внедряемых материалов.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям В. Н. Фатееву и С. М. Никитину, а также Я. В. Зубавичусу за съемку рентгеновских спектров, А. Л. Васильеву за электронно-микроскопические исследования, А. А. Шемухину за исследование распределения имплантированных материалов методом обратного Резерфордского рассеяния.

Исследование проведено за счет средств финансовой Российской научной фонда (Соглашение № 14-29-00111) в НИЦ «Курчатовский институт».

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NAFIONA НА МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Новикова К.С.^{1,2}, Смирнова Н.В.¹, Добровольский Ю.А.²

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова, Новочеркасск, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: kscenia-4@mail.ru

Рабочие параметры низкотемпературного топливного элемента (НТЭ) определяются рядом свойств, таких как газодиффузионный слой, протонпроводящая полимерная мембрана и увлажненные газы. Одним из главных параметров в работе НТЭ является активность Pt/C катализатора. Также эффективность Pt/C катализатора зависит от свойств углеродного носителя (УН) [1]. Хороший УН должен обладать хорошими механическими свойствами, высокой электронной проводимостью, достаточно развитой площадью поверхности, пористой структурой и быть устойчивым в окислительных процессах, реализуемых в процессе эксплуатации топливного элемента (ТЭ) [2]. Содержание мономера в катализаторе является важной частью рабы НТЭ, т.е. развитость реакционной зоны контакта трёх фаз — ионопроводящего полимера, наночастиц платины осажденных на поверхность УН и газовой среды катализатора.

В работе проведено систематическое исследование влияния структуры УН и содержания ионопроводящего полимера на эффективность Pt/C катализаторов в процессе работы НТЭ.

В качестве УН были исследованы: сажа Vulcan XC-72; окисленный графит Timrex HSAG 300; углеродные нанотрубки Taunit (г. Тамбов) и опытные образцы многостенных углеродных нанотрубок, предоставленные ИПФХ РАН (г.Черноголовка) и ВлГУ им. Столетовых (г. Владимир).

Методом электрохимического диспергирования платины [3] была получена серия Pt/C катализаторов имеющих различную морфологию УН. Методами РСА, БЭТ, ДСК, ПЭМ и электрохимическими измерениями показано, что Pt/C катализаторы характеризуются одинаковым размерным распределением платины по поверхности УН, однако электрохимически активная площадь поверхности синтезированных катализаторов и степень агломерации частиц платины определяется морфологией УН.

Проведены испытания синтезированных Pt/C катализаторов в составе воздушно-водородных мембранного электродного блока НТЭ. Показана существенное влияние морфологии УН в формировании каталитического слоя, структура которого определяет рабочие характеристики ТЭ. Экспериментально показано, что на активность Pt/C катализаторов, имеющих различную углеродную структуру, оказывает влияние содержание ионопроводящего полимера. Для каждого Pt/C катализатора определено оптимальное отношение массы ионопроводящего полимера к массе УН.

1. *Rand D.A.J., Dell R.M.*, eds. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008. p.300.
2. *Antolini E.* // *Journal of materials science*. 2003. V. 38. P.2995 – 3005.
3. *Новикова К.С., Курганова А.Б., Смирнова Н.В.* //Инженерный вестник Дона. 2015. №1

МОДИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ МЕТОДОМ ОКСОАНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ

Белова К.Г., Обрубова А.В., Анимича И.Е.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук, Екатеринбург, Россия,

E-mail: oav-hn@yandex.ru

На сегодняшний день ведутся активные исследования по разработке электролитических материалов для среднетемпературных ТОТЭ. Перспективными среди таких систем являются перовскитоподобные соединения с протонной проводимостью. Одной из основных проблем, препятствующей использованию таких сложнооксидных керамик, является их разложение в атмосфере с повышенным содержанием паров воды или углекислого газа. Эффективным методом повышения химической стабильности, без снижения транспортных характеристик, считается оксоанионное допирование. Однако, основные исследования выполнены на браунмиллеритах, фазах с упорядоченным расположением вакансий, для которых эффект повышения проводимости обычно объясняют разупорядочением вакансий кислорода при допировании [1,2]. Использование метода оксоанионного допирования для структур со статистическим разупорядочением вакансий кислорода ранее в научной литературе не обсуждалось. Модельным объектом в данной работе был выбран двойной перовскит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{o}^\delta]_1$, физико-химические свойства которого хорошо изучены [3].

Синтезированные твердые растворы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ ($x=0.0-0.5$) характеризуются кубической структурой двойного перовскита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Исследования морфологии поверхности синтезированных фаз показали гомогенное распределение катионов и соответствие катионного состава зашихтованному. Введение фосфора, атома меньшего радиуса, сопровождается уменьшением параметра решетки.

Более детальное исследование структуры проводилось методом КРС-спектроскопии. На КР-спектрах твердых растворов хорошо различим пик соответствующий колебаниям тетраэдров $[\text{PO}_4]$ ($\sim 925 \text{ см}^{-1}$), кроме того, при повышении концентрации фосфора происходило уменьшение длин связей Nb-O и P-O.

В работе были изучены электрические свойства твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$. Концентрационные зависимости общей проводимости изменяются немонотонно, проходя через максимум для образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_{11}$, как в сухой, так и во влажной атмосфере. Обсуждены концентрационные зависимости парциальных проводимостей (O^{2-} , H^+).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-33-00323 мол_а

1. *Shin J.F., Slater P.R.* // Journal of Solid State. 2011. P.22
2. *Shin J.F., Joubel K., Apperley D.C., Slater P.R.* // Dalton Transactions. 2012. V.41. P.261-266.
3. *Ashok A., Kochetova N., Norby T., Olsen A.* // Solid State Ionics. 2008. V.179. P.1858-1866.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ/ГИДРОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пудова Л.С., Леонтьева Д.В., Смирнова Н.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

E-mail: pudowa.lyuda@yandex.ru

Оксиды переходных металлов таких, как никель, кобальт и марганец обладают высокой теоретической емкостью, недороги и нетоксичны, что обуславливает их использование в различных электрохимических процессах [1].

Емкость электродных материалов на их основе во многом определяется микроструктурными характеристиками, которые, в свою очередь, зависят от способа их получения. Существует много способов синтеза чистых оксидов никеля и марганца, а также двухкомпонентных систем на их основе. Большинство из них основаны на осаждении гидроксида никеля, кобальта и оксидов марганца из растворов их солей в присутствии различных стабилизаторов с последующим длительным прокаливанием материала при высоких температурах. Электролиз под действием переменного тока позволяет получать оксиды переходных металлов для катализа и электрохимической энергетики [2]. В данной работе была исследована возможность получения двухкомпонентных оксидов/гидроксидов на основе оксида никеля с добавлением кобальта или марганца.

Путем электрохимического диспергирования никелевых электродов в растворе, содержащем хлорид кобальта или марганца и 2М NaOH, нами были получены две серии двухкомпонентных материалов на основе оксида никеля [2]. Для сравнения аналогичные системы были получены химическим методом при смешении раствора хлорида металла с раствором щелочи. Суспензии, содержащие продукты синтеза многократно промывались дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивались при температуре 90°C.

По данным рентгеноструктурного анализа продуктом окисления металлического никеля в щелочном электролите без добавления хлоридов является NiO. Двухкомпонентные образцы представляют собой смесь оксидов никеля и марганца (Mn₃O₄, MnO₂, NiO со следами Ni(ClO₄)₂). Кобальтсодержащие материалы представляют собой смесь гидратированных оксидов никеля и кобальта. В результате химического синтеза образуются Mn₃O₄ и Co(OH)₂.

Электрохимические исследования, полученных материалов проводились в стандартной трехэлектродной ячейке в 1М растворе NaOH. Рабочие электроды, готовили нанесением на стеклоуглеродную пластинку и последующим высушиванием капли каталитических чернил (40% полученного оксида, 60% углеродной сажи (Vulcan XC-72), 7,5% раствор ПВДФ и N-метилпирролидон). В результате гальваностатических исследований было установлено, что электрохимическая емкость полученных материалов в большей степени определяется псевдоемкостью NiO и зависит от их состава, так в диапазоне потенциалов 0-550 мВ, кобальтсодержащие материалы показали лучшие результаты, чем марганецсодержащие. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов DAAD по программе «Михаил Ломоносов», №11.744.2016/ДААД.

1. *Yuan Ch., Wu H., Xie Y., Lou W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V.53. P.1488–1504.
2. *Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzuyuk Yu.I., Kukushkina Yu.A., Smirnova N.V.* // *Electrochim. Acta.* 2013. V.114. P.356–362.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИИМИДНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Li-ОРГАНИЧЕСКОГО АККУМУЛЯТОРА

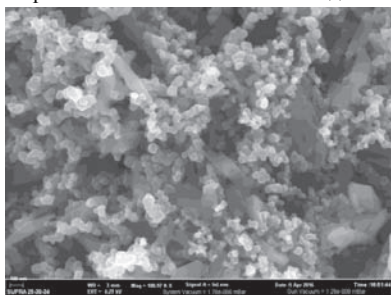
Романюк О.Е.^{1,2}, Игнатова А.А.², Мумятов А.В.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

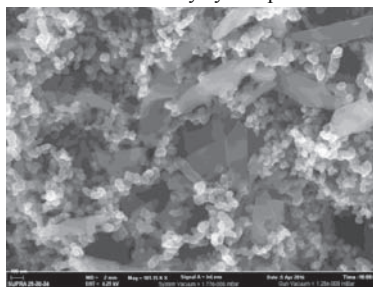
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: romanuk_ol@mail.ru

В рамках разработки Li-органического источника тока была проведена оптимизация состава катодного материала. Активный материал катода - гомополимер полиимида, который был синтезирован путем поликонденсации из диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и гидразина. Было сопоставлено 2 вида соотношения компонентов полиимид/сажа/связующее ПВДФ: (I) - 40/40/20 и (II) - 60/30/10 масс.%. На рис. 1 приведены СЭМ-фотографии поверхности катодных материалов I и II. На рис. 2 приведены результаты электрохимических испытаний катодных материалов I и II в литиевом аккумуляторе.

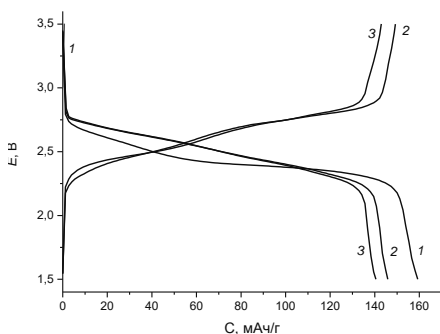


а

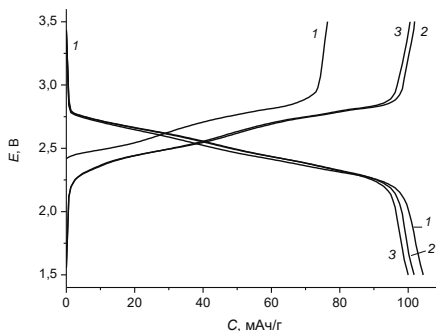


б

Рис. 1. СЭМ-фотографии поверхности катода I (а) и катода II (б)



а



б

Рис.2. Заряд-разрядные характеристики Li-аккумулятора с катодом I (а) и катодом II (б), скорость циклирования C/2.5. Цифры у кривых – номер цикла

Из рис. 2 видно, что Li-аккумулятор с катодом I достигает емкости 160 мАч/г, а с катодом II только 105 мАч/г. Большое количество полиимида ухудшает электрохимические характеристики литий-органического аккумулятора, что может быть связано с плохим контактом электронпроводящей углеродной добавки с активным материалом катода. Таким образом, лучший состав катода – 40/40/20 масс.% полиимид/сажа/связующее ПВДФ.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ И ЩЕЛОЧЕЙ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -40°C ДО $+20^{\circ}\text{C}$

Рыжкова С.С., Буряковская О.А., Власкин М.С.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: svetlana_ryzhkova_1993@mail.ru

Данная работа посвящена окислению магния в насыщенных водных растворах солей и растворы щелочей с выделением водорода в диапазоне температур от -40°C до $+20^{\circ}\text{C}$. В настоящее время существуют работы, посвященные генерации водорода путем окисления магния в воде [1] или в различных водных растворах в присутствии хлоридов металлов [2]. Но данный процесс, как правило, изучали при комнатных температурах без охвата большого диапазона температур. Также не удалось найти публикации о возможности протекания данной реакции в условиях низких температур.

Целью исследования было определение составов водных растворов, которые будут обеспечивать окисление магния при низких температурах с выделением водорода, а также определение температурной зависимости скорости протекания данной реакции для возможного создания водородогенерирующей установки.

В экспериментах исследовалось окисление порошка магния в насыщенных водных растворах в присутствии солей: FeCl_3 , AlCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , NaCl , KCl , LiCl , CsCl , а также в присутствии щелочей KOH и NaOH в диапазоне температур от -40°C до $+20^{\circ}\text{C}$, с шагом 10°C .

По результатам данной работы был проведен анализ. Были получены зависимости объема выделившегося водорода от времени при окислении порошка магния в растворах солей и щелочей. При температуре $+20^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут при массе магния 0,025 г были получены следующие результаты: для раствора NaCl – 5.9 мл (н.у) водорода, для KCl – 0.44 мл, для MgCl_2 – 12.84 мл, для ZnCl_2 – 2.60 мл, для FeCl_3 – 6.60 мл, для CuCl_2 – 3.47 мл, для CsCl – 3.07 мл, для CaCl_2 – 5.88 мл, для AlCl_3 – 16.85 мл. В случае с хлоридом лития выделения водорода при данных условиях зафиксировано не было. На основании данной серии были выбраны перспективные растворы для исследований в области низких температур.

1. *Mei-Shuai Zou, Rong-Jie Yang, Xiao-Yan Guo, Hai-Tao Huang, Ji-Yu He, Peng Zhang.* // Int J hydrogen energy, 2011, 36, 6478 – 83.
2. *Kravchenko O.V., Sevastyanova L.G., Genchel V.K., Bulychev B.M.* // Int J hydrogen energy, 2015, 40, 12072 – 77.

КАЛИКСАРЕНЫ-СУЛЬФОКИСЛОТЫ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР

Слесаренко Н.А., Черняк А.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: wownik007@mail.ru

Благодаря своей конформационной гибкости каликсарены обладают способностью захватывать и удерживать различные молекулы и ионы, образуя так называемую структуру гость-хозяин.

Другой перспективной, но мало изученной особенностью структуры каликсаренов является формирование ими слоистых структур, которые стабилизируются в результате формирования сильных межмолекулярных водородных связей. Так, к водорастворимым сульфокаликсаренам в последние годы начали проявлять интерес, как к потенциальным твердым электролитам. Высокая протонная проводимость связана с образованием слоистой структуры. Слои содержат молекулы воды связанные с сульфогруппами по средствам водородных связей.

Целью данной работы являлось установление особенностей структурных и динамических изменений, вызванных изменением количества молекул воды, входящих в структуру каликсарен-сульфо кислоты.

Полученные ^1H ЯМР спектры высокого разрешения в D_2O подтверждают чистоту и соответствуют спектрам индивидуальных каликсаренов.

^{13}C ЯМР спектры высокого разрешения в D_2O так же подтверждают структуру исследуемых образцов. Сигнал $-\text{CH}_2$ группы расположенный в области 30 миллионных долей говорит о том что все соединения имеют конформацию конус.

Из спектра ^1H под магическим углом для тетра каликсарена при относительной влажности 10% по интенсивности количества сигналов удается определить количество молекул воды приходящихся на молекулу каликсарена. Оно составило порядка 12 -13 молекул воды. Было обнаружено смещение сигнала SO_3H и воды в сильные поля при увеличении цикла, что свидетельствует об ослаблении водородных связей каликсаренов с большим числом цикла. Анализ ЯМР спектров показал заметную перестройку структуры при переходе к каликсаренам, выдержанным при 32% относительной влажности.

При сравнении спектров ^{13}C тетра сульфо каликсарена при различных влажностях было обнаружено, что сигналы углерода $-\text{CH}_2$ группы и связанного с ней ароматического атома углерода наиболее чувствительны к изменению количества молекул воды в структуре.

Методом ЯМР с ИГМП измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах ^1H . Неэкспоненциальный характер диффузионных затуханий свидетельствует о наличии молекул воды с разной подвижностью. Обнаружено уменьшение коэффициентов самодиффузии подвижных протонов при увеличении размера цикла молекул каликсарена.

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА σ СВЯЗЕЙ С-Н ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТА НАНОПОРОШКАМИ TiO_2 И Li_2TiO_3 ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

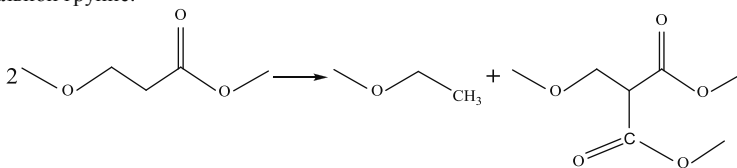
Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: tulibaeva@gmail.com

В рамках исследования нанокомпозитных полимерных электролитов для литиевых источников тока методом ЯМР спектроскопии [1-2] было обнаружено, что при синтезе методом радикальной полимеризации с предварительной УЗ-обработкой нанокомпозитной смеси полиэфирдиакрилат (ПЭДА) - LiClO_4 - этиленкарбонат (ЭК) с TiO_2 или Li_2TiO_3 (10 мас.%) частично разлагается как полиэфирдиакрилат, так и этиленкарбонат, о чем свидетельствует появление сигнала группы $-\text{CH}_3$ в области 1.2 м.д. на ^1H ЯМР спектрах и анализ площадей пиков. Показано, что частичное разрушение матрицы гель-электролита не сказывается на проводящих и механических свойствах сетчатых полимерных электролитов.

Методом функционала плотности проведены квантово-химические расчеты 7 возможных молекулярных структур и констант магнитного экранирования для ядер водорода и углерода. На основании критерия согласия с экспериментальными ЯМР спектрами полимерных электролитов было предложено строение продукта деструкции полиэфирдиакрилата под действием ультразвука в присутствии наночастиц в электролите состава ПЭДА - LiClO_4 - ЭК - нанопорошок TiO_2 или Li_2TiO_3 . Сделан вывод, что поверхностные центры TiO_2 и Li_2TiO_3 в условиях поглощения энергии ультразвука катализируют неожиданную реакцию метатезиса σ С-Н связей в α -положении к карбонильной группе:



Несмотря на то, что происходит разложение молекул этиленкарбоната и цепи полиэфирдиакрилата, возникающие при этом новые структурные ячейки полимерной матрицы сетчатого электролита, оказываются подобными исходным и во время реакции радикальной полимеризации удачно встраиваются в трехмерную полимерную сеть, не мешая ионному транспорту [1-2].

1. Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г., Богданова Л.М., Шувалова Н.И., Джавадян Э.А., Маринин А.А., Волков В.И. // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 4. С.377–386.
2. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Маринин А.А., Черняк А., Волков В.И., Шувалова Н.И., Шестаков А.Ф. // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 5. С.479-488.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- L**
Lee K.S., 216
Liu Z., 166
Lu J., 216
Lu L., 216
- M**
Mudrich M., 8
- R**
Rosenthal M., 129
- S**
Shen Z.X., 166
- X**
Xia J., 166
- Y**
Yan J., 166
- A**
Абрамовская Е.С., 140
Авдеева Л.В., 55
Авилова И.А., 150
Агеева А.А., 151, 160
Акимов А.В., 82
Аккуратов А.В., 148
Алдошин С.М., 82, 90
Александров А.В., 186
Алентьев А.Ю., 138
Амбарян Г.Н., 167
Ананьев С.Ю., 46
Андраманова М.Н., 112
Анимиа И.Е., 228
Анохин Д.В., 111, 132
Антонов Ю.В., 23
Арапова О.В., 202
Арсланова А.А., 106
Артюхов А.И., 107
Арутюнов А.В., 56
Арутюнов В.С., 212
Асеев В.А., 194
Атучин В.В., 89
Афанасьев П.А., 108
Аюшеев А.Б., 59
- B**
Бабкина О.Н., 72
Бабушкин Д.Э., 59
Бадамшина Э.Р., 108, 142
Базаров Б.Г., 89
Базарова Ж.Г., 89
Бакешко А.В., 127
Бакиров А.В., 101
Бакланов А.В., 6, 8, 15, 60
Банникова И.А., 24
Барабанова А.И., 145
Баранов С.Н., 43
Баринов С.В., 133
Барина Л.С., 113, 134
Басиев А.А., 204
Баснев А.Г., 204
Безруков Д.С., 9, 16, 79
Белов Г.П., 109
Белов Н.А., 130
Белова И.А., 96
Белова К.Г., 228
Белова Ю.С., 112
Белоусов С.И., 103
Бельмесов А.А., 224
Беляев А.А., 56
Берестнева Ю.В., 57, 188
Берников В.В., 37
Бирюкова А.А., 80
Бирюкова М.И., 152, 162
Бобков А.С., 70
Бобровский А.Ю., 132
Богданчиков Г.А., 6
Богомолов А.С., 6
Болдурина А.И., 58
Болтенков В.В., 59
Борисевич С.С., 160
Бородако П.В., 217
Брава Н.М., 72, 116
Бричкин С.Б., 102
Бубнов В.П., 183
Бугрова А.Е., 152, 162
Бузин А.И., 103
Булгаков Д.А., 110
Бурков А.С., 25
Бурмистров В.А., 80, 91
Буряковская О.А., 218, 231
Бучаченко А.А., 9, 79
Бычкова А.В., 153
Бычкова А.В., 152, 162, 178
- B**
Вагнер С.А., 168
Варламова Н.И., 217
Васильев А.А., 169
Васильев В.П., 7
Васильев С.Г., 76
Васильева А.Д., 152, 162
Васильева В.И., 205
- Васин А.Г., 96
Вахмистров С.А., 43
Вашуркин Д.В., 127
Вдовиченко А.Н., 188
Вильмс А.И., 109
Витковская Н.М., 70
Вишневский В.Ю., 188
Власкин М.С., 218, 231
Войташ А.И., 188
Волков В.И., 150
Волков В.Т., 176
Волянок С.Г., 29
Воробьев А.Х., 14
Воронов И.И., 156
Воротынцева М.А., 118, 123
Вяткин А.Ф., 176
- Г**
Габдинова Р.Ф., 94
Гаврилова Н.Н., 63, 186
Гадомский С.Я., 174
Гарифуллин Н.О., 127, 142
Гатина Р.Ф., 29
Гвоздев Р.И., 55
Герасимов К.Л., 111
Герасимов Н.В., 219, 223
Герасимова Е.В., 224
Глазов С.В., 28
Годнев Е.М., 26
Голева Е.А., 205
Гольшев А.А., 27
Гольдорт В.Г., 15
Горенберг А.Я., 110
Горобец М.Г., 153
Грачев В.В., 32, 40
Гребенюк С.А., 57
Григорьев В.В., 156
Грингольц М.Л., 114, 130, 136
Грицан Н.П., 78
Грицук А.А., 108
Гулиненко А.И., 12
Гуренцов Е.В., 182
Гусева П.Б., 112
Гусейнов Г.М., 170
- Д**
Давыдова Г.И., 143
Данилова Т.А., 152, 162
Даровских А.В., 113
Денисова Ю.И., 114, 136
Джабиев Т.С., 88
Джабиева З.М., 88
Джалмуханова А.С., 58
Джамбулатов Р.С., 77
Джардималиева Г.И., 133
Дизидигури Э.Л., 169

Дмитриев А.А., 78
Дмитриев А.И., 171, 177, 197
Дмитрук А.С., 206
Добровольский Ю.А., 106, 220, 227
Дозморов Н.В., 8
Долгобородов А.Ю., 46
Дракон А.В., 73
Дудин С.В., 39
Дукова С.В., 115
Дунаев А.В., 26, 44
Дутлов А.Е., 183

Е

Евщик Е.Ю., 220
Егоров А.В., 202
Егорова Н.А., 121
Ежов В.М., 12, 172
Емельянов А.В., 73
Енейкина Т.А., 29, 140
Еремеев А.Б., 154
Еременко В.Г., 176
Еремин А.В., 73, 182
Ершов Б.Г., 204
Ершов К.С., 15, 60
Ефремов А.М., 35

Ж

Жарков И.В., 116
Жарова П.А., 202
Жигарев В.А., 130
Жилденков А.В., 158
Жирнов А.А., 38
Жуков А.Н., 46
Журилова М.А., 221
Жучков Д.П., 222

З

Загнитъко А.В., 41
Зайнитдинова М.И., 173
Зайцев С.Д., 115
Зайченко А.Ю., 28, 38
Закутина Е.А., 154
Залогина А.С., 174
Занина А.А., 154, 155
Захарова Н.А., 117, 219, 223
Зиборов Г.Г., 171
Зильберберг И.Л., 69
Зинатуллина Д.Б., 29
Злобинский Ю.И., 211
Золотова А.Ю., 126
Зотова О.С., 115
Зубарев А.А., 61, 70
Зубарева А.Н., 24, 30
Зубрицкий М.Ю., 57
Зудина А.В., 62

И

Иванов Д.А., 85, 111, 129, 132
Ивановская М.И., 84
Иванцов М.И., 169
Иванченко Г.С., 95
Иванюк А.В., 211
Игнатова А.А., 230
Ильичев И.С., 209
Илюхина А.В., 219, 223
Инасаридзе Л.Н., 148
Индейкин Е.А., 117, 126
Иновенков И.Н., 56
Ионов Д.С., 104
Иоффе И.Н., 181
Истакова О.И., 118, 123
Истомина Т.С., 119

К

Калинина К.Э., 112
Каморзин Б.Б., 79
Каникевич А.В., 41
Кареев И.Е., 183
Карпов Н.А., 175
Карпов С.В., 120, 147
Карташова Н.В., 224
Кириютин А.С., 159
Киселева Е.А., 208, 221
Кисельков Д.М., 119
Кисленко С.А., 225
Кислов В.М., 28, 31
Клейменов Б.В., 219, 223
Клещина Н.Н., 9
Клименко Л.С., 97
Кнерельман Е.И., 122, 143, 207
Кобычев В.Б., 70
Коваленко А.Э., 208
Коваленко Л.Ю., 80
Козьмина Н.С., 121
Колдунов С.А., 36
Колесников Д.В., 95
Колесникова Ю.Ю., 31
Колобова А.Ю., 27
Колчина А.С., 176
Колчина Л.М., 175, 222
Комаров И.К., 122
Комратова В.В., 58
Конарев Д.В., 196
Кондаков А.А., 32, 40
Кондакова Н.А., 32
Конев Д.В., 118, 123
Кононович Ю.Н., 104
Кононихин А.С., 152, 162
Конопкина И.А., 112
Константинова М.Л., 153
Коплак О.В., 81
Коренков К.О., 207
Коробейщиков Н.Г., 189
Коровин А.Н., 201
Коровина Н.А., 141

Королькова К.А., 124
Корчагин Д.В., 82, 90
Костанова Е.А., 152, 162
Костюченко С.А., 177
Котельников А.И., 150
Котельникова Р.А., 150, 156, 158
Кочанова С.А., 221
Кочубей С.А., 6, 15, 60
Кочуров Д.Э., 63
Красильников А.В., 85
Красникова С.С., 173, 174
Кренцель Л.Б., 114, 136
Кривенко А.Г., 11
Кротова И.Н., 202
Кудрявцев Я.В., 114, 136
Кудрявцева Е.В., 125
Кузичкина Е.О., 178
Кузнецов В.Е., 33
Кузнецов И.Е., 148
Кузьменко Н.Е., 71
Кузьмин А.В., 196
Кулик Л.В., 10
Куликов Е.Е., 115
Кунцына Е.И., 179
Куперман А.М., 110
Купряков А.С., 64
Купчинская Н.Е., 11
Курбатов В.Г., 126
Курганова А.Б., 195
Курмаз С.В., 99, 143
Курочкин С.А., 120, 139
Кусков К.В., 199
Кыдралиева К.А., 133

Л

Лагунова Ю.О., 204
Латыпова А.Р., 65
Лебедев Н.Г., 95
Левченко А.В., 200
Леонova В.Б., 152, 153, 162
Леонтьева Д.В., 229
Лермонтов С.А., 192
Лефедова О.В., 65
Лешанская Л.И., 185
Лёшина Т.В., 160
Лившиц В.А., 94
Линде А.В., 32, 40
Липин В.А., 193
Литвякова А.И., 33
Литманович А.Д., 114, 136
Лихтенштейн Г.И., 48
Лодыгина В.П., 58
Лудин Д.В., 115
Лукина Е.А., 10
Лукова Г.В., 7
Лысков Н.В., 175, 222
Любовская Р.Н., 196
Люкшенко Н.И., 180

М

Мазалева О.Н., 181
 Мазо Г.Н., 175, 222
 Макух Т.А., 188
 Малахова Ю.Н., 101, 103
 Малков Г.В., 127, 142, 147, 161
 Малкова А.Н., 192
 Малова А.В., 96
 Мамагулашвили В.Г., 137
 Мамедова Г.А., 83
 Манжос Р.А., 11
 Маркова Е.Б., 68
 Мартьянов Т.П., 97
 Матвеева Н.А., 34
 Матвеева С.Г., 66
 Маткивская Ю.О., 128, 131, 144, 146
 Машляковский Л.Н., 121
 Мельников А.А., 66
 Мельников А.П., 129
 Мержанов А.Г., 40
 Мешков Б.Б., 94
 Мещерякова Е.А., 208
 Милов А.А., 7
 Мильченко Д.В., 43
 Минкин В.И., 7
 Мисочко Е.Я., 82
 Михайлов Ю.М., 113
 Михайлова Т.В., 98
 Михайлова В.А., 98
 Михайлова Д.А., 89
 Михалев А.И., 226
 Михеева Е.Ю., 34, 100
 Молоканов А.А., 12, 172
 Моргунов А.В., 35
 Моргунов Р.Б., 81, 90
 Морозова О.Б., 159
 Моронцев А.А., 130
 Москалев И.В., 119
 Московских Д.О., 199
 Мочалова В.М., 36
 Мукасьян А.С., 199
 Мумятов А.В., 230
 Мурун Д.Б., 26, 35, 44
 Мусихин С.А., 182
 Мячина М.А., 63

Н

Назаров В.В., 63
 Наймарк О.Б., 24
 Намсарасва Т.В., 89
 Некрасов В.М., 183
 Нефёдкин С.И., 220
 Нефёдов В.В., 56
 Нешев Н.И., 157
 Никитенко С.Л., 184
 Никитин А.В., 206, 212
 Никифоров Р.Ю., 130
 Николаев Е.Н., 152, 162

Николаев С.А., 202
 Николаева А.Н., 184
 Нифантьев И.Э., 211
 Новиков А.В., 185
 Новиков Д.В., 220
 Новикова А.А., 67
 Новикова К.С., 227
 Новогран А.И., 194
 Новоселов А.С., 209

О

Образцова Н.А., 99
 Обрубова А.В., 228
 Ованесян Н.С., 90
 Оводок Е.А., 84
 Овцын А.А., 107
 Одинцова М.В., 68
 Окишева О.С., 69
 Орел В.Б., 61, 70

П

Павлов А.П., 140
 Павлов С.В., 225
 Панин А.Н., 72
 Папырин П.В., 37
 Пармон В.Н., 59, 163
 Пархомчук Е.В., 59
 Патлажан С.А., 168
 Пащина М.Н., 217
 Пегеев Н.Л., 131
 Перепелицина Е.О., 139
 Петрова Л.А., 133
 Пивоваренок С.А., 124
 Пилипенко Е.Н., 31
 Пирязев А.А., 132
 Пичугина Д.А., 71
 Плотникова А.В., 13
 Плюснин В.Ф., 64, 160
 Погосян М.Дж., 212
 Погосян Н.М., 212
 Подлесный Д.Н., 28, 31, 38
 Поздеева Н.Н., 173
 Поздняков И.П., 66
 Позняк С.К., 84
 Полетаева Д.А., 156
 Полуобяринова К.К., 186
 Польшанская Ю.Г., 71
 Полящук В.В., 180
 Помогайло Д.А., 14
 Помогайло Дм.А., 133
 Понарин Н.В., 187
 Попов А.А., 10
 Попов И.М., 217
 Пронин Д.А., 43
 Психа Б.Л., 62, 157
 Пудова Л.С., 229
 Пуртов П.А., 160
 Пыряева А.П., 15
 Пятайкина А.И., 43

Р

Радин М.А., 193
 Разумов В.Ф., 102
 Ракша Е.В., 57, 188
 Рогачев А.С., 199
 Родин М.Д., 134
 Родьгин А.И., 135
 Роенко А.В., 136
 Роенко М.А., 189
 Розенталь М., 85
 Розенфельд М.А., 152, 153, 162, 178
 Розенцвейг В.А., 141
 Романова В.С., 156
 Романова Л.Б., 113, 134
 Романюк О.Е., 230
 Руднева Т.Н., 157
 Рутенберг В.Д., 137
 Руцкой Б.В., 16
 Рыбалка С.Б., 198
 Рыжих В.Е., 138
 Рыжкова С.С., 218, 231
 Рычков А.А., 85

С

Савоськин М.В., 188
 Сажников В.А., 104
 Салганская М.В., 28, 38
 Саломатина А.И., 190
 Самсонова Л.Г., 187
 Сангинов Е.А., 106
 Санина Н.А., 11, 62, 90, 157
 Сарапулова А.Е., 89
 Саратовских Е.А., 155
 Саратовских С.Л., 72
 Сафонов А.А., 104
 Святова А.И., 15
 Седов И.В., 125, 211
 Селиверстов А.Ф., 204
 Селяков И.Н., 100
 Семеньева Л.Л., 128, 209
 Серeda О.А., 123
 Силантьев М.А., 139
 Сипягина Н.А., 192
 Сиразиева Д.Р., 140
 Скитневская А.Д., 86
 Слесаренко Н.А., 232
 Слободов А.А., 193
 Смирнов С.А., 107
 Смирнова Н.В., 195, 227, 229
 Смолина А.В., 150, 156, 158
 Соболев Д.В., 27
 Соколова Е.М., 157
 Солдатова Ю.В., 158
 Соловьев А.И., 87
 Соловьев М.Е., 67
 Сосиков В.А., 39
 Сосновский Д.В., 160
 Спирин М.Г., 102

Стаценко Т.Г., 191
Степанов Н.Ф., 16
Стоцкая О.А., 141
Страумал Е.А., 192
Студеникин И.А., 32, 40
Ступников А.А., 101
Субботин Д.И., 33
Сультимова Н.Б., 153
Суставова Т.А., 193
Сустаева Ю.М., 43

Т

Таланцев А.Д., 90, 171, 179, 197
Таран О.П., 59, 163
Тарасов А.Е., 108, 134, 142
Тарасов А.И., 210
Тенчуриин Т.Х., 137
Терентьев А.А., 161
Тимофеев К.А., 210, 213
Тиунова Т.Г., 119
Ткаченко В.Ю., 88
Томак В.И., 25
Торунов С.И., 36, 39
Трепалин В.В., 102
Трофимов А.Б., 86
Трофимов Б.А., 70
Трошин П.А., 148, 150, 156, 158,
185
Тузова Ю.В., 194
Тулибаева Г.З., 233
Туровский Н.А., 57

У

Уваров С.В., 24
Уткин А.В., 24, 30, 36, 46
Ушаков Е.Н., 97

Ф

Фаддеев Н.А., 195
Фадеева Н.В., 143
Файнгольд Е.Е., 72, 116
Фараонов М.А., 196
Федин Д.Ю., 41
Федоров Б.С., 154
Федоров Д.П., 211
Филатов А.А., 197
Филатова М.П., 130

Филатова Н.В., 161
Филлипов Д.В., 65
Финкельштейн Е.Ш., 114, 136
Фишман Н.Н., 159
Фрейман В.М., 42
Фролова Л.А., 185

Х

Хакина Е.А., 150
Халдеев Е.В., 43
Хасанов С.С., 196
Хасбулатова З.С., 77
Ходус К.С., 198
Холодков И.В., 107
Хоменко Н.Ю., 199
Хохлов А.Р., 145
Храмцова Е.А., 160
Хурсан С.Л., 160

Ц

Царёв Д.А., 138
Цветков М.В., 38, 42
Цыганова А.В., 161

Ч

Часова Ю.О., 144
Чвалун С.Н., 101, 103
Чекуров К.Е., 145
Чекусова В.П., 103
Черепкова И.А., 33
Черняк А.В., 116, 232
Честных Д.С., 79
Чикунов А.С., 163
Чикунова А.П., 152, 162, 178
Чимитова О.Д., 89
Чистяков А.В., 202
Чуб А.В., 200
Чуканова О.М., 125
Чумакова Н.А., 202

Ш

Шабдаров С.С., 44
Шамраева М.А., 123
Шандрюк Г.А., 114, 136
Шаповалова О.В., 210, 212, 213
Шаранина К.В., 12, 172

Шастин А.В., 161
Шевлягин О.В., 43
Шепелев А.Д., 137
Шестаков А.Ф., 233
Шилина М.И., 202
Шиллов Г.В., 88, 90
Шиянова К.А., 210, 213
Шкодик Н.Ф., 199
Школьников Е.И., 208, 221
Шматко Н.Ю., 62, 90
Шмыглева Л.В., 200
Штейнберг А.С., 18
Шунина И.Г., 207
Шутов А.В., 39

Щ

Щеголихин А.Н., 152, 162
Щербаков А.В., 45
Щербаков В.А., 45
Щербань В.В., 201
Щербина М.А., 101
Щукин А.С., 199
Щуровский Ю.М., 12

Э

Эжеленко Д.И., 202
Элюян А.Л., 146
Эстрин Я.И., 108

Ю

Юрасик Г.А., 104
Юрковская А.В., 159
Юрьева Е.А., 82

Я

Ягодников Д.А., 23, 25
Якуньков А.Г., 147
Якушев В.В., 46
Якушев Р.М., 119
Ямилова О.Р., 148
Ямпольский Ю.П., 138
Яновский Л.С., 12, 172
Ярмоленко О.В., 233
Ярошенко Ф.А., 91
Яценко П.И., 73
Яшник С.А., 59

УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

**Сборник тезисов докладов на
III Всероссийской молодежной конференции**

3–7 июля 2016 года

Черноголовка, Россия

Формат 60x90/16.

Тираж 200 экз.

Заказ № 939.

Отпечатано в ООО «Издательство «Граница»

123007 Москва, Хорошевское шоссе, 38

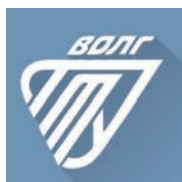
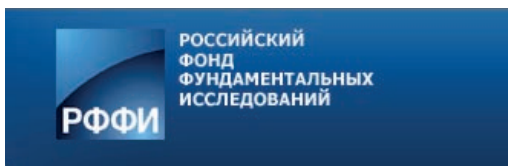
Тел.: 8 495 941-26-66, 8 495 941-27-49.

Факс: 8 495 941-36-46.

E-mail: granica_publish@mail.ru

<http://granicagroup.ru>

ПАРТНЕРЫ И СПОНСОРЫ
III ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ»



Разработка современных
IT-решений для города



ЦНИИСМ



ПАРТНЕР III ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ»

Открытое акционерное общество
«Российская венчурная компания»



www.rusventure.ru

ОАО «РВК» — государственный фонд фондов и институт развития Российской Федерации, один из ключевых инструментов государства в деле построения национальной инновационной системы.

Миссия ОАО «РВК»: обеспечить ускоренное формирование эффективной и конкурентоспособной в глобальном масштабе национальной инновационной системы путем создания саморазвивающейся венчурной отрасли во взаимодействии с другими институтами развития, с помощью вовлечения частного венчурного капитала, развития инновационного предпринимательства и технологической бизнес-экспертизы, мобилизуя человеческий потенциал России.

Контакты:

Адрес: Россия, 109028, г. Москва, Серебряническая наб., 29

Телефон: + 7 (495) 777 01 04

E-mail: info@rusventure.ru

ПАРТНЕР III ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«УСПЕХИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ»

Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО



РОСНАНО

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

www.rusnano.com/infrastructure

Фонд инфраструктурных и образовательных программ создан в 2010 году в соответствии с Федеральным законом №211-ФЗ «О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий». Одобренная в ноябре 2013 года «Стратегия Фонда инфраструктурных и образовательных программ» определяет его место в Группе РОСНАНО как института, способствующего развитию инфраструктуры в сфере нанотехнологий для всех российских предприятий nanoиндустрии, включая портфельные компании РОСНАНО. Кроме того, Фонд является частью системы российских институтов развития («инновационного лифта»), формируемой в рамках государственной программы «Экономическое развитие и инновационная экономика».

В целях создания оптимальных условий для развития nanoиндустрии Фонд инфраструктурных и образовательных программ ведет работу в семи основных направлениях:

- (1) развитие технологической инфраструктуры;
- (2) создание кадрового потенциала отрасли;
- (3) развитие рынков инновационной продукции;
- (4) стандартизация, сертификация и оценка безопасности нанотехнологической продукции;
- (5) метрологическое обеспечение nanoиндустрии;
- (6) совершенствование законодательства в области развития инноваций;
- (7) популяризация нанотехнологий.

Контакты:

Адрес: Россия, 117036, Москва, проспект 60-летия Октября, 10а

Телефон: + 7 (495) 988 53 88

E-mail: info@rusnano.com

СПОНСОРЫ МЕРОПРИЯТИЙ,
ПОСВЯЩЕННЫХ 60-ЛЕТИЮ ИПХФ РАН



БИОСКАН



Биосенсор АН



СИБУР



ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ

малых форм предприятий в научно-технической сфере

